

THÈSE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
(U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles - Recherche)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean GALLICE

(maître - assistant)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES EN MILIEU
LIQUIDE PARAMAGNETIQUE ET A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES SPINS
EN MILIEU SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE UNIDIMENSIONNEL .

Thèse soutenue le 24 mars 1977 devant la Commission d'examen

Président : M^{lle} G. BERTHET

Examineurs : M. E. BELORIZKY

M. J. JEENER

M. P. RESIBOIS

M. A. SARAZIN

M. J.P. IMBAUD

THÈSE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
(U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles - Recherche)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean GALLICE

(maître - assistant)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES EN MILIEU
LIQUIDE PARAMAGNETIQUE ET A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES SPINS
EN MILIEU SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE UNIDIMENSIONNEL .

Thèse soutenue le 24 mars 1977 devant la Commission d'examen

Président : M^{lle} G. BERTHET

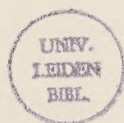
Examineurs : M. E. BELORIZKY

M. J. JEENER

M. P. RESIBOIS

M. A. SARAZIN

M. J.P. IMBAUD



U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE :

DIRECTEUR (Recherche) : Monsieur ROCHE Guy

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie Organique
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie Organique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique Electronique
M. LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétale
M. COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie Physique
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. VINCENT Pierre	Volcanologie
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M. JOYON Louis	Biologie I. U. T. Clermont
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SOULAGE René	Géophysique
M. LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M. ACCARY André	Métallurgie C. U. S. T.

M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. MARTINET Pierre	Chimie Organique
M. ACKERMANN Patrick	Electronique Automatique C. U. S. T.
M. COURDUROUX Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C. U. S. T.
M. THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. LEVY Philippe	Physique
M. GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M. BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. ROCHE Jean	Physique I. U. T. Clermont
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. PRORIOIOL Joseph	Physique I. U. T. Montluçon
M. ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. TEMPIER Paul	Géologie
M. DUFAURE Jean-Pierre	Cytophysologie
M. FANGUIN René	Physique I. U. T. Clermont
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M. NIGOND Jacques	Agronomie I. U. T. Clermont
M. VELLEI Georges	Psychophysologie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. DURAND Roger	Biochimie C. U. S. T.
M. LE Thanh Phong	Mathématiques Pures

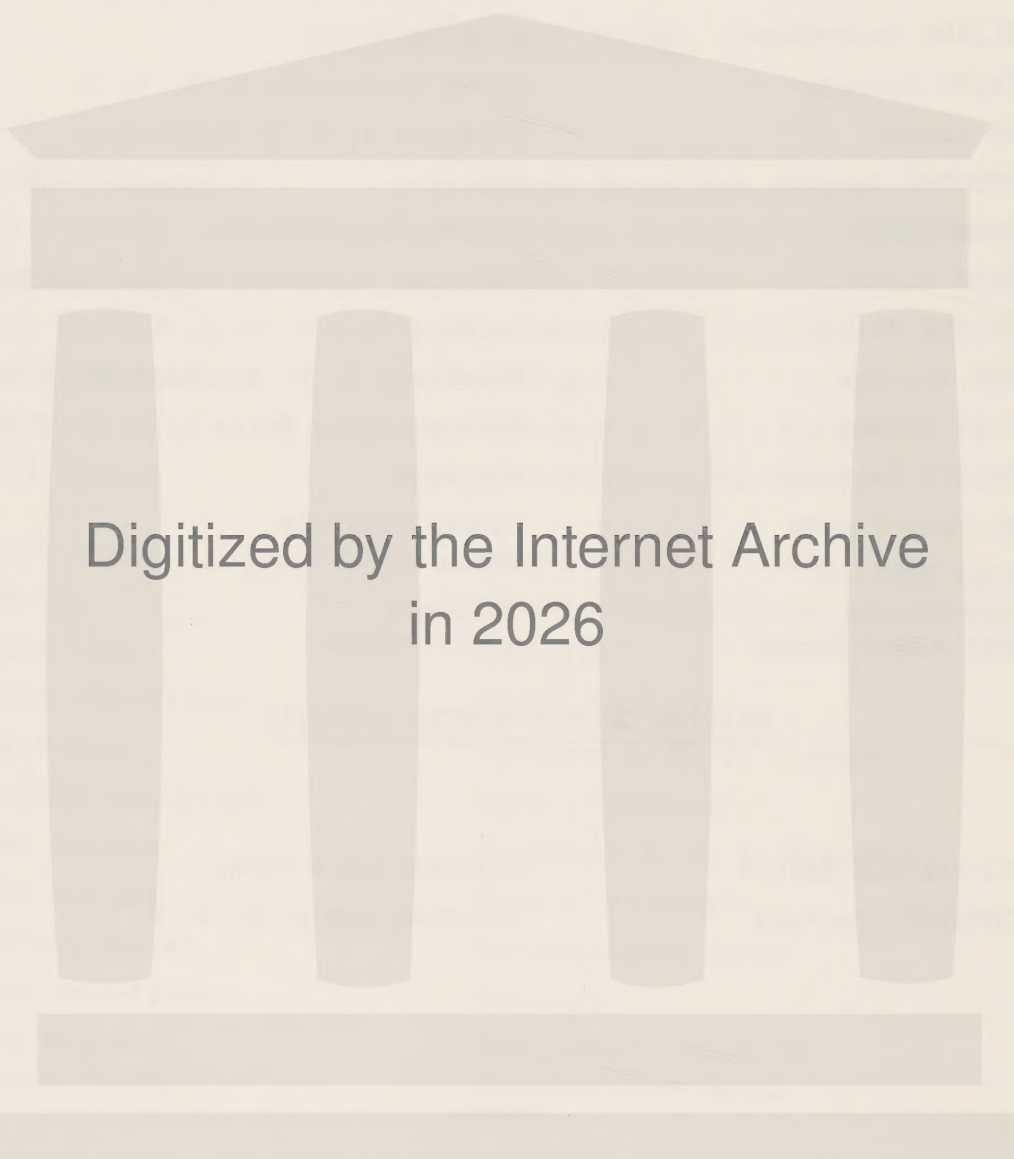
MAITRES DE CONFERENCES

Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Comparée et Endocrinologie
M. FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie

M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C. U. S. T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C. U. S. T.
M. IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M. MERCIER Michel	Physique I. U. T. Montluçon
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Naturelles
M. DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées I. U. T. Clermont
M. HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M. IRIGARAY Jean-Léon	Physique I. U. T. Clermont
M. BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique C. U. S. T.
M. HUGON Lionel	Physique I. U. T. Montluçon
M. KORNPROBST Jacques	Géologie
M. LE-THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SCHNEIDER Michel	Informatique C. U. S. T.
M. YOUNES Antoine	Biochimie I. U. T. Clermont
M. RODDIER Pierre	Mathématiques Pures C. U. S. T.
M. CHEVALIER Raymond	Physique
M. MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique
M. LEMAIRE Maurice	Génie Civil C.U.S.T.
M. LECHER Pierre	Biologie
M. DUPONT André-Marcel	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COFFI-NKETSIA Barben	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Georges	Informatique C. U. S. T.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0001

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de l'Université de Clermont II, sous la direction de Mademoiselle G. BERTHET, Professeur .

Que Mademoiselle G. BERTHET trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire . Je la remercie vivement pour ses encouragements bienveillants et pour le soutien permanent qu'elle m'a toujours accordé .

C'est grâce à la collaboration étroite avec Messieurs les Professeurs J. JEENER et P. RESIBOIS de l'Université Libre de Bruxelles, qu'à partir des données expérimentales obtenues au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de Clermont-Ferrand, j'ai été en mesure de mener à bien ce travail théorique .

Que Monsieur le Professeur J. JEENER trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils . Je le remercie vivement de me faire l'honneur de juger ce mémoire .

Monsieur le Professeur P. RESIBOIS, dont la contribution personnelle a apporté des solutions plus complètes et plus élégantes, a bien voulu rapporter sur ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements très cordiaux .

Monsieur le Professeur A. SARAZIN, Directeur de l'I.N.S.A. de Toulouse a accepté, malgré ses nombreuses charges d'examiner ce travail et de participer au Jury, je l'en remercie très respectueusement .

Messieurs les Professeurs V. AVANT et E. BELORIZKY, du Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université de Grenoble I se sont intéressés et ont participé à mes travaux . Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance . Je remercie tout particulièrement Monsieur E. BELORIZKY qui a accepté de participer au Jury .

Monsieur J.P. IMBAUD, Maître de Conférences à l'Université de Clermont II me fait l'honneur et l'amitié de participer au Jury. Ses conseils m'ont toujours été précieux. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements.

Que Monsieur P. ACKERMANN, Professeur à l'Université de Clermont II, qui a été mon Directeur d'enseignement à l'U.E.R. de Technologie, trouve ici l'expression de mes remerciements les plus cordiaux pour le soutien qu'il m'a toujours prodigué.

Cette étude a été entreprise au sein d'une équipe animée par Monsieur H. ROBERT, Maître de Recherche au C.N.R.S.. Elle s'est toujours déroulée dans une cordiale atmosphère de sympathie. Je remercie tout particulièrement Monsieur H. ROBERT pour l'aide efficace et permanente qu'il m'a accordée. Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Monsieur J. ALIZON, Chargé de Recherche au C.N.R.S.. La qualité des résultats expérimentaux et la diligence avec laquelle il me les a fournis m'ont été très précieux. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements et de toute mon amitié. Mes remerciements vont également à Monsieur J.P. BLANC, Maître-Assistant qui, malgré sa tâche d'enseignant, a accepté d'effectuer les mesures de polarisation nucléaire dynamique et à Monsieur C. THIBAUD, Assistant, pour sa participation aux expériences de résonance paramagnétique électronique.

C'est un plaisir pour moi de remercier Monsieur P. GILLIS, Maître-Assistant à l'Université de Mons (Belgique) pour sa collaboration précieuse à certains développements théoriques.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur W.G. CLARK de l'U.C.L.A. (USA), Monsieur le Professeur M. WEGER de l'Université Hébraïque de Jérusalem (Israël) et Monsieur D. JEROME, Maître de Recherche au C.N.R.S., Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Que Monsieur M. DUGAY, Maître-Assistant à l'Université de Clermont I trouve ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux pour

l'aide qu'il m'a apportée à la compréhension de nombreux points théoriques .

Toute ma reconnaissance va également à Messieurs J.P. BATTUT, J. DUPUIS, F. BARBARIN, J.P. GERMAIN, dont l'expérience dans le domaine scientifique m'a toujours été d'un grand secours .

Mes remerciements vont aussi aux étudiants de 3ème cycle qui, par leur passage au sein de cette équipe ont contribué à ce travail . Je pense en particulier à Messieurs R. PUCCINELLI, J.C. MATHE, B. LIABEUF, J.M. BESSERVE, A. CHAPELLE .

Je remercie Messieurs A. BLANC, M. DAUCHER, M. GAUME et B. LAURON pour la réalisation des dispositifs expérimentaux, ainsi que tous les membres du Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique pour la cordiale atmosphère de travail qu'ils font régner dans ce groupe .

Je n'aurais garde d'oublier Madame M. RINSANT qui a fait preuve de beaucoup de patience pour la tâche ingrate que représente la dactylographie de ce mémoire . Qu'elle soit assurée de mes plus vifs remerciements .

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u> -----	1
<u>CHAPITRE I : FORMALISME GENERAL</u> -----	5
I - INTRODUCTION -----	7
II - EQUATION D'EVOLUTION POUR L'OPERATEUR DENSITE -----	12
1 - EQUATION D'EVOLUTION POUR LA PARTIE DIAGONALE DE L'OPERATEUR DENSITE ρ_d -----	13
2 - APPROXIMATIONS -----	16
3 - EQUATION D'EVOLUTION POUR L'OPERATEUR RELATIF AU SYSTEME A -----	16
4 - EXEMPLE -----	17
III - EQUATIONS CINETIQUES POUR LES FONCTIONS DE CORRELATION -----	19
IV - APPLICATION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE - RELAXATION - EFFET OVERHAUSER -----	22
1 - CAS DES LIQUIDES -----	25
2 - CAS DES SOLIDES -----	29
BIBLIOGRAPHIE -----	34
 <u>CHAPITRE II : RELAXATION DES PROTONS PAR INTERACTION DIPOLAIRE MAGNETIQUE EN MILIEU LIQUIDE . Application aux pro- tons du benzène dopé au diphényl-picryl-hydrazyl</u> ----	37
I - INTRODUCTION -----	39
II - CALCUL DES DENSITES SPECTRALES -----	41
1 - RAPPEL DE LA THEORIE CLASSIQUE -----	42
2 - VALIDITE DE LA THEORIE CLASSIQUE -----	44
3 - CALCUL DE LA PROBABILITE CONDITIONNELLE -----	48
4 - CALCUL DES DENSITES SPECTRALES -----	51
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION -----	60
BIBLIOGRAPHIE -----	72

<u>CHAPITRE III</u> : PROPRIETES PHYSIQUES DES SELS DU TETRACYANOQUINO-	
DIMETHANE (TCNQ) -----	73
I - INTRODUCTION -----	75
II - PREPARATION -----	79
1 - PREPARATION DU TCNQ -----	79
2 - PREPARATION DES SELS ALCALINS DE TCNQ -----	79
III - STRUCTURE -----	88
IV - CONDUCTIVITE -----	89
1 - SELS DE CONDUCTIVITE ELEVEE -----	89
2 - SELS DE CONDUCTIVITE INTERMEDIAIRE -----	95
V - SUSCEPTIBILITE -----	101
1 - COMPOSES DE FORTE CONDUCTIVITE -----	101
2 - COMPOSES DE CONDUCTIVITE INTERMEDIAIRE -----	104
VI - MODELE ELECTRONIQUE -----	106
1 - L'HAMILTONIEN ELECTRONIQUE -----	106
2 - MODELE SIMPLIFIE POUR LES SELS DU TYPE S.S.R. et S.S.A.-	109
BIBLIOGRAPHIE -----	111

<u>CHAPITRE IV</u> : ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE LA DYNAMIQUE	
DES SPINS ELECTRONIQUES DANS DEUX SELS ALCALINS DU TCNQ	
K-TCNQ - Rb(II)-TCNQ -----	113
I - INTRODUCTION -----	115
II - EQUATION DE DIFFUSION POUR LA MAGNETISATION -----	117
III - COMPORTEMENT AUX TEMPS LONGS DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION	
DYNAMIQUE $R_n^\alpha(t) = \langle s_n^\alpha s_n^\alpha(t) \rangle$ POUR UN SYSTEME PSEUDO-UNIDIMEN-	
SIONNEL (1d) -----	120
1 - SYSTEME IDEAL -----	120
2 - SYSTEME REEL -----	122
IV - CALCUL THEORIQUE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION -----	129
1 - PRINCIPE DE CALCUL -----	129
2 - MODELE D'HEISENBERG ALTERNE 1d -----	133
3 - COUPLAGE EXCITON-PHONON - RENORMALISATION -----	145
V - RESULTATS EXPERIMENTAUX -----	151
1 - TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE T_1 -----	151
2 - POLARISATION NUCLEAIRE DYNAMIQUE P.N.D.-----	151
3 - DETERMINATION DES PARAMETRES D et v_c -----	171

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION -----	181
BIBLIOGRAPHIE -----	184

<u>CONCLUSION</u> -----	187
-------------------------	-----

ANNEXES

ANNEXE I - A : ANALOGIES -CIRCUITS R.C. -----	A-1
---	-----

ANNEXE I - B -----	A-15
--------------------	------

ANNEXE I - C -----	A-17
--------------------	------

ANNEXE II : CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION PAR LA METHODE DES MOMENTS -----	A-21
--	------

INTRODUCTION

Depuis les tout premiers travaux de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) développés indépendamment par E.M. PURCELL et ses collaborateurs⁽¹⁾ puis par F. BLOCH et ses collaborateurs⁽²⁾ (1946), nous pouvons dire que cette technique ne manifeste encore actuellement aucun signe de vieillissement .

Il y a peu de domaines dans la physique moderne, où la R.M.N. ne trouve pas un créneau d'applications qui conduise à des résultats à la fois qualitatifs et quantitatifs . C'est bien là un des atouts majeurs de cette technique qui permet une symbiose totale entre le théoricien et l'expérimentateur . Il est en effet très rare que les prédictions du premier ne puissent être mises en évidence de façon pertinente par le second . Ce n'est pas toujours le cas dans d'autres branches de la physique .

Le présent mémoire, relatif aux mécanismes de relaxation nucléaire spin-réseau en milieux paramagnétiques liquide et solide, illustre ces propos .

De nombreuses recherches sont actuellement en cours sur les nouveaux complexes à transfert de charge que sont les sels conducteurs^(3,4,5) organiques du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) . L'observation de fluctuations supraconductrices à une température relativement élevée (60 K)⁽⁶⁾ sur l'un d'entre eux, le tétrathiofulvalène TCNQ (TTF-TCNQ), justifie l'intérêt porté à ces composés . Deux effets essentiels sont vraisemblablement à l'origine de ces fluctuations : il s'agit des effets dimensionnels et des interactions électron-électron⁽⁷⁾ . Ils permettent également une approche de l'interprétation des propriétés magnétiques (statiques et dynamiques) souvent complexes de ces systèmes . Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au comportement dynamique représenté par la fonction d'autocorrélation $\sum_q \langle S_q S_{-q}(t) \rangle$ des spins électroniques . Pour cela nous avons étudié en fonction de la température et de la fréquence , le temps de relaxation spin-réseau des protons .

Un rappel du formalisme général de la théorie de la relaxation^(8,9,10) est présenté au premier chapitre .

Le second chapitre est un prolongement de notre thèse de 3ème cycle (1972) . Le système étudié est une solution diluée de diphényl-picryl-hydrazyl (d.p.p.h.) dans le benzène .

Nous nous sommes intéressés au comportement des densités spectrales

résultant des mouvements aléatoires de translation des molécules du solvant par rapport aux molécules de d.p.p.h. . Cette étude nous a permis d'obtenir indépendamment les valeurs, d'une part du temps de corrélation τ_c , d'autre part du rayon moyen effectif des molécules supposées sphériques .

Après avoir rappelé au chapitre III les propriétés physiques et cristallographiques des sels de TCNQ qui nous paraissent les plus importantes nous abordons au dernier chapitre l'étude de la dynamique des spins électroniques pour deux sels semi-conducteurs (K-TCNQ et Rb(II).TCNQ) . Les développements théoriques ont été faits en collaboration avec P. GILLIS et P. RESIBOIS du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Libre de Bruxelles .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PURCELL E.M., TORREY H.C., POUND R.V., Phys. Rev. 69, 37 (1946)
- (2) BLOCH F., HANSSEN W.W., PACKARD M., Phys. Rev. 70, 474 (1946)
- (3) SHCHEGOLEV I.F., Phys. Stat. Sol (a) 12, 9 (1972)
- (4) SOOS Z.G., Ann. Rev. Phys. Chem. 25, 121 (1974)
- (5) ANDRE J.J., BIEBER A., GAUTIER F., Ann. Phys. 1 , 145 (1976)
- (6) COLEMAN L.B., COHEN M.J., SANDMAN D.J., YAMAGISHI F.G., GARITO A.F.
HEEGER A.J., Sol. St. Com. 12, 1125 (1973)
- (7) WEGER M., Conférence Clermont-Ferrand (1976)
- (8) WANGSNESS R.K., BLOCH F., Phys. Rev. 89, 728 (1953)
- (9) BLOCH F., Phys. Rev. 102 , 104 (1956)
- (10) REDFIELD A.G., IBM , J. Res. Developp. 1, 19 (1957)

CHAPITRE

I

FORMALISME GENERAL

I - INTRODUCTION

Considérons un ensemble de N_I moments magnétiques nucléaires identiques $\vec{\mu}_I = \gamma_I \hbar \vec{I}$ (γ_I : rapport gyromagnétique, $\hbar$: constante de Planck, $\vec{I}$: moment cinétique de spin) sans ou presque sans interaction mutuelle. Dans un champ magnétique continu $\vec{H}_0$ supposé dirigé suivant un axe oz, $\vec{I}$ est quantifié dans la direction du champ en $(2I + 1)$ niveaux ($m = -I ; -I + 1 ; \dots ; I$). Pour prédire le comportement de l'ensemble, il est nécessaire de connaître la répartition des N_I moments élémentaires dans les $N_I(2I+1)$ niveaux. Pour un système macroscopique, N_I est de l'ordre de 10^{23} il est donc impossible de connaître avec exactitude la répartition dans les différents niveaux. On a alors recours aux lois de la statistique qui permettent de faire des prédictions sur les observables du système à partir d'un minimum d'informations. En utilisant une statistique de Boltzmann particulièrement adaptée pour ce genre d'étude, la population du niveau m à l'équilibre thermique est :

$$P_m = P_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

$$(E_m = \gamma_I \hbar m H_0)$$

k : constante de Boltzmann

T : température d'équilibre)

P_0 est obtenue par la condition de normalisation : $\sum_m P_m = 1$

soit :

$$P_0 = \frac{1}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

On montre facilement que le vecteur aimantation macroscopique $\vec{M}$ n'a de composante M_0 que dans la direction du champ appliqué $\vec{H}_0$.

M_0 est donnée par la relation :

$$M_0 = \gamma_I \hbar N \sum_{m=-I}^{+I} m P_m$$

ce qui conduit dans l'approximation des hautes températures ($kT \gg E_m$) à la

.../...

loi de Curie : $M_0 = \chi_0 H_0$

$$(I-1) \quad \chi_0 = N_I \gamma_I^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{3kT}$$

χ_0 est la susceptibilité nucléaire statique .

L'évolution dans le temps du vecteur aimantation est :

$$(I-2) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_I \vec{M} \times \vec{H}_0$$

Le vecteur $\vec{M}$ tourne autour de $\vec{H}_0$ à la vitesse angulaire $\omega_I = \gamma_I H_0$ (précession de Larmor). Les composantes $\alpha(+; -; 0)$ de $\vec{M}$ vérifient la relation :

$$M_\alpha(t) = e^{-i\alpha\omega_I t} M_\alpha(0)$$

A l'équilibre on doit avoir $M^+ = M^- = 0$ et $M^z = M_0$. Nous voyons que l'équation ci-dessus ne décrit pas complètement le système. En effet, elle ne donne aucune information sur la manière dont celui-ci revient à l'équilibre après perturbation. Pour tenir compte des effets de relaxation F. BLOCH ⁽¹⁾ a introduit les équations phénoménologiques suivantes :

$$(I-3) \quad \frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \gamma_I \vec{M}(t) \times \vec{H}_0 - \frac{1}{T_{2,1}} (\vec{M}(t) - \vec{M}_0)$$

dont la solution est :

$$M_\alpha(t) = M_0^\alpha + (M_\alpha(0) - M_0^\alpha) e^{-i\alpha\omega_I t - \frac{1}{T_{2,1}} t}$$

T_2 relatif aux composantes $(+, -)$ est appelé temps de relaxation spin-spin .

T_1 relatif à la composante $0(z)$ est appelé temps de relaxation spin-réseau .

Nous pouvons introduire d'une manière assez intuitive ces deux temps

.../...

de relaxation . En effet, dans la réalité les moments magnétiques ne sont pas isolés . Chaque moment est en interaction avec des voisins, identiques ou différents . Nous pouvons matérialiser grossièrement ces interactions par un champ local fluctuant $\vec{H}_L(t)$. Cette première approche des phénomènes de relaxation est due à N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND (B.P.P.)⁽²⁾. Dans le référentiel tournant (R.T.) à ω_I autour de $\vec{H}_0$, l'équation d'évolution du vecteur aimantation s'écrit :

$$(I-4) \quad \frac{d}{dt} \vec{M}_{R.T.}(t) = -\gamma_I \vec{H}_{L,R.T.}(t) \times \vec{M}_{R.T.}(t)$$

On traite $H_L(t)$ comme une fonction aléatoire stationnaire du second ordre et on fait l'hypothèse d'une fluctuation rapide comparée à l'évolution de l'aimantation globale (approximation des temps longs) : ceci correspond entre autres aux milieux liquides ; les temps de corrélation des mouvements moléculaires sont de l'ordre de 10^{-11} s, alors que les temps de relaxation nucléaire sont de l'ordre de 1 s. La résolution de l'équation ci-dessus conduit alors aux équations de BLOCH avec

$$(I-5) \quad \begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= 2\pi\gamma_I^2 \left[\frac{1}{4} T.F \left\{ \langle H_L^+(t) H_L^-(t) \rangle \right\}_{(\omega=\omega_I)} + \frac{1}{2} T.F \left\{ \langle H_L^z(t) H_L^z(t) \rangle \right\}_{(\omega=0)} \right] \\ \frac{1}{T_1} &= 2\pi\gamma_I^2 \frac{1}{2} T.F \left\{ \langle H_L^+(t) H_L^-(t) \rangle \right\}_{(\omega=\omega_I)} \end{aligned}$$

On voit apparaître les transformées de Fourier des fonctions de corrélation du champ fluctuant H_L . Ces expressions sont en fait très générales , R.K. WANGSNESS et F. BLOCH⁽³⁾ ont obtenu des expressions analogues en décrivant les mouvements responsables des fluctuations du champ local d'un point de vue quantique .

Remarquons que dans le cas du mouvement rapide, c'est-à-dire pour des temps de corrélation τ_c tels que $\omega_I \tau_c \ll 1$, $T_2 = T_1$ si le champ local est isotrope .

En milieu solide, les noyaux sont fixes, les interactions entre voisins identiques ne peuvent plus se traduire par un champ local unique

.../...

pour chaque moment magnétique . En effet à un instant donné ce champ sera différent d'un moment magnétique à l'autre . Ainsi dans l'équation du mouvement du vecteur aimantation, l'échelle des temps pour le champ local est la même que celle du vecteur aimantation . L'approximation usuelle des temps longs qui nous a conduits aux équations de Bloch n'est plus correcte . Il n'est pas possible de définir les temps de relaxation à partir d'une simple loi exponentielle .

Expérimentalement l'aimantation transversale décroît beaucoup plus vite (d'un facteur 10^3 au moins) que l'aimantation longitudinale .

De nombreux auteurs ont étudié d'un point de vue thermodynamique un tel système . Les premières études ⁽⁴⁾ ont conduit à introduire le concept de température de spin que nous pouvons décrire qualitativement de la manière suivante :

Après une excitation, le système de spins acquiert un équilibre interne en un temps de l'ordre de T_2 (typiquement 10^{-4} s). Il peut alors être décrit par deux températures ⁽⁵⁾ différentes de la température d'équilibre du milieu environnant (réseau) : la température Zeeman et la température dipolaire relatives aux deux invariants du mouvement que sont l'énergie Zeeman et la partie séculaire de l'énergie dipolaire . Ces deux températures évoluent à cause des mécanismes de relaxation spin-réseau vers la température commune d'équilibre avec deux temps de relaxation caractéristiques : le temps de relaxation Zeeman T_{1Z} et le temps de relaxation dipolaire T_{1D} . Ces deux temps de relaxation peuvent être mesurés indépendamment l'un de l'autre ⁽⁶⁾ .

Nous présentons dans ce chapitre un formalisme général grâce auquel nous pourrions obtenir l'équation d'évolution pour l'énergie Zeeman nucléaire d'un milieu paramagnétique d'abord liquide puis solide .

En supposant connu l'Hamiltonien du réseau responsable des mécanismes de relaxation, nous pourrions établir l'équation d'évolution pour les fonctions de corrélation dynamiques qui interviennent dans l'expression du temps de relaxation nucléaire .

Notre formation d'électronicien nous a conduits à présenter en

.../...

Annexe I quelques analogies entre un système de spins et des circuits
Résistance-Condensateur (R.C.) ; elles nous ont permis de mieux saisir le
sens physique de certains développements théoriques de notre travail .

II - EQUATION D'EVOLUTION POUR L'OPERATEUR DENSITE

Soit un système arbitraire, défini par un Hamiltonien $\mathcal{H}$. A l'équilibre thermodynamique, l'opérateur densité s'écrit :

$$(I-6) \quad \rho_{\text{équi}} = \frac{e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}}}{\text{Tr} (e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}})}$$

$\beta_{\text{équi}}$ est relié à la température d'équilibre T par la relation $\beta_{\text{équi}} = \frac{1}{kT}$

L'opérateur densité obéit à l'équation de Von Neumann

$$(I-7) \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\text{équi}} = [\mathcal{H}, \rho_{\text{équi}}]$$

Le second membre de cette équation est identiquement nul d'après (I-6). Ainsi à l'équilibre thermodynamique, l'opérateur densité est une constante du mouvement.

A $t = t_0$, on perturbe le système de façon telle que $\rho(t_0) \neq \rho_{\text{équi}}$ dans la mesure où la perturbation est suffisamment faible pour ne pas modifier les niveaux d'énergie du système ; l'opérateur densité retrouvera au bout d'un certain temps sa valeur d'équilibre donnée par (I-6). Supposons que le système se décompose en deux sous-systèmes (A) et (B) d'Hamiltoniens respectifs $\mathcal{H}_{(A)}$ et $\mathcal{H}_{(B)}$. Ces deux systèmes sont supposés indépendants à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$\rho_{\text{équi}} = \rho_{\text{équi}(A)} \cdot \rho_{\text{équi}(B)}$$

avec pour $\rho_{\text{équi}(A)}$ et $\rho_{\text{équi}(B)}$ une expression analogue à celle de l'équation (I-6).

Envisageons alors une perturbation sur un des systèmes (A) par exemple, suffisamment faible pour ne pas modifier les niveaux d'énergie

.../...

du système total mais suffisante pour faire apparaître les corrélations entre (A) et (B) que nous représenterons par l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{(A)(B)}$. L'Hamiltonien total est alors :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{(A)} + \mathcal{H}_{(B)} + \mathcal{H}_{(A)(B)}$$

Il ne commute plus avec $\rho_{\text{équi}}$ donné par (I-6) à cause de $\mathcal{H}_{(A)(B)}$; le second membre de (I-7) n'est plus égal à zéro. Ainsi ρ va évoluer dans le temps à partir de $\rho(t_0)$ vers sa valeur d'équilibre donnée par (I-6) avec

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{(A)} + \mathcal{H}_{(B)}. \text{ La solution est obtenue par la résolution de (I-7).}$$

Nous nous proposons maintenant d'établir une équation pour la partie diagonale de l'opérateur densité dans la base qui diagonalise l'Hamiltonien d'équilibre $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{(A)} + \mathcal{H}_{(B)}$. La partie diagonale ρ_d est suffisante pour obtenir l'évolution de l'énergie du système (A) puisque :

$$(I-8) \quad E_{(A)} = \text{tr}(\rho \mathcal{H}_{(A)}) = \text{tr}(\rho_d \mathcal{H}_{(A)})$$

1 - EQUATION D'EVOLUTION POUR LA PARTIE DIAGONALE DE L'OPERATEUR DENSITE ρ_d

Nous partons de l'équation (I-7) :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\mathcal{H}, \rho(t)]$$

nous introduisons l'opérateur de Liouville $\mathcal{L}$:

$$(I-9) \quad \mathcal{L} \dots = \hbar^{-1} [\mathcal{H}, \dots]$$

... étant un opérateur quelconque .

On obtient ainsi une équation type (I A-2)

$$(I-10) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i \mathcal{L} \rho(t) \quad \text{dont la solution est d'après (I A-5):}$$

.../...

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho(0)$$

soit à partir de (I-9) :

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}^{-1}\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{L}^{-1}\mathcal{H}t}$$

Pour obtenir l'équation d'évolution relative à la partie diagonale de ρ nous utiliserons la méthode introduite par R. ZWANZIG⁽⁷⁾. On introduit un opérateur P dont le rôle est de sélectionner la partie diagonale de l'opérateur sur lequel il agit. Soit θ un opérateur quelconque du système, nous aurons :

$$P\theta = \theta_d \quad \text{partie diagonale de } \theta$$

$$(1-P)\theta = \theta_{nd} \quad \text{partie non diagonale de } \theta$$

$$\text{avec } \theta = \theta_d + \theta_{nd}$$

Appliquons P et $(1-P)$ respectivement aux deux membres de l'équation (I-10). Nous obtenons en tenant compte du fait que P ne dépend pas explicitement du temps ; $P\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}P$

$$(I-11) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -iP\mathcal{L}(\rho_d(t) + \rho_{n.d}(t))$$

$$(I-12) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_{n.d}(t) = -i(1-P)\mathcal{L}(\rho_d(t) + \rho_{n.d}(t))$$

(I-12) peut être intégrée formellement en fonction de $\rho_d(t)$ et des conditions initiales sur la partie non diagonale seule, $\rho_{nd}(0)$. Pour cela il est intéressant d'introduire l'opérateur exponentiel :

$$e^{-i(1-P)\mathcal{L}t}$$

$$(I-12) \implies \rho_{n.d}(t) = e^{-it(1-P)\mathcal{L}} \rho_{n.d}(0) - i \int_0^t d\tau e^{-i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L} \rho_d(\tau)$$

.../...

Equation que l'on obtient par une démonstration analogue à celle utilisée à l'annexe I-B .

A partir de cette expression et de (I-11), nous obtenons l'équation d'évolution pour la partie diagonale de l'opérateur densité :

$$(I-12') \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -iP\mathcal{L}\rho_d(t) - iP\mathcal{L}e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \rho_d(0) - P\mathcal{L} \int_0^t e^{-i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L}\rho_d(\tau) d\tau$$

En fait le premier terme du second membre est rigoureusement nul ; en effet P sélectionne la partie diagonale seule, le premier terme est donc du type :

$$\begin{aligned} -i(\mathcal{L}\rho_d(t))_{nn} &= -i\hbar^{-1}([H, \rho_d(t)])_{nn} \\ &= -i\hbar^{-1} \sum_m (\mathcal{H}_{nm} \rho_{dmm}(t) - \rho_{dmm}(t) \mathcal{H}_{mn}) \\ &= -i\hbar^{-1} (\mathcal{H}_{nn} \rho_{dnn}(t) - \rho_{dnn}(t) \mathcal{H}_{nn}) = 0 \end{aligned}$$

Il vient :

$$(I-13) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) &= -iP\mathcal{L}e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \rho_d(0) - \int_0^t K(t-\tau) \rho_d(\tau) d\tau \quad \text{avec} \\ K(t) &= P\mathcal{L}e^{-it(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L} \end{aligned}$$

Cette équation ressemble beaucoup à l'équation intégrale du type (I A-3) avec un terme additionnel prenant en compte les conditions initiales de la partie non diagonale de l'opérateur densité et un noyau beaucoup plus complexe puisqu'il s'agit en fait d'un opérateur .

2 - APPROXIMATIONS

L'équation (I-13) est rigoureuse mais malheureusement impossible à résoudre généralement, sans un certain nombre d'approximations .

a) Nous ne tiendrons pas compte du premier terme du second membre de l'équation (I-13). Cette hypothèse correspond à une distribution initiale aléatoire sur les éléments non diagonaux. La présence de tels termes a été discutée par PRIGOGINE et RESIBOIS ⁽⁹⁻¹⁰⁾, ils ont montré que ces termes pouvaient jouer un rôle important pour des systèmes dans lesquels il existe des corrélations initiales .

b) Nous allons maintenant tenir compte du fait que $\mathcal{H}_{A-B}$ est une perturbation que nous noterons $\lambda \mathcal{H}_1$ ($\lambda \rightarrow 0$) de l'Hamiltonien principal $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B$. En introduisant les opérateurs de Liouville relatifs à $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{L}_0$ et $\lambda \mathcal{L}_1$ respectivement avec $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_1$. En remarquant que : $P\mathcal{L}f = \lambda P\mathcal{L}_1 f$ et que $P\mathcal{L}\rho_d(t) = 0$ nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -\lambda^2 \int_0^t d\tau P\mathcal{L}_1 e^{-i(\tau-t)(1-P)\mathcal{L}} \mathcal{L}_1 \rho_d(\tau)$$

c) Nous ferons maintenant l'approximation -temps longs-interaction faible- ($t \rightarrow \infty$; $\lambda \rightarrow 0$) qui consiste à considérer que le noyau de l'équation intégrale ci-dessus décroît plus rapidement que l'observable $K(\tau) \approx 0$ pour $\tau > \tau_c$. En ne retenant que le terme en $\mathcal{L}_0$ dans l'exponentielle, nous obtenons l'approximation usuelle au second ordre de la théorie des perturbations , soit :

$$(I-14) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -\lambda^2 \left(\int_0^\infty d\tau P\mathcal{L}_1 e^{-i\tau\mathcal{L}_0} \mathcal{L}_1 \right) \rho_d(t)$$

3 - EQUATION D'EVOLUTION POUR L'OPERATEUR RELATIF AU SYSTEME A

Dans l'hypothèse où seul le système A nous intéresse et où B est

supposé "grand" par rapport à A, nous admettrons que B est en permanence en équilibre interne : tout écart à la répartition de Boltzmann de B est compensé en un temps très court par rapport au temps caractéristique de A.

L'opérateur densité peut alors s'écrire :

$$\rho_d(t) = \rho_{dA}(t) \rho_{B\text{équi}}$$

Mais alors l'approximation des temps longs valable pour A ne l'est plus pour B. Afin d'en tenir compte on remplace dans (I-14) $\rho_d(t)$ par $(\rho_d(t) - \rho_{d\text{équi}})^{(3)}$.

L'équation que l'on obtient n'est utilisable que pour l'étude du système A.

$$(I-15) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -\lambda' \left(\int_0^\infty d\tau P \mathcal{L}_1 e^{-i\tau \mathcal{L}_0} \mathcal{L}_1 \right) (\rho_d(t) - \rho_{\text{équi}})$$

Pour l'énergie du système A donnée par (I-8) et en utilisant les propriétés cycliques de l'opération trace, nous obtenons :

$$(I-16) \quad \frac{\partial}{\partial t} E^{(A)}(t) = -\lambda' \int_0^\infty d\tau t_2 \left\{ (P \mathcal{L}_1 e^{-i\tau \mathcal{L}_0} \mathcal{L}_1 \mathcal{H}_{(A)})(\rho_d(t) - \rho_{\text{équi}}) \right\}$$

$\rho_{\text{équi}}$ est donné par (I-6).

4 - EXEMPLE

Très souvent la perturbation $\mathcal{H}_{A,B}$ se met sous la forme d'un produit d'opérateurs du système A et du système B

$$\mathcal{H}_{A,B} = w^{(A)} w^{(B)} \quad \text{avec}$$

$$\lambda \mathcal{L}_1 \mathcal{H}_A = t^{-1} w^{(A)} w^{(B)}$$

$$e^{-i\mathcal{L}_0 \tau} w^{(A)} = e^{\pm i\omega_A \tau} w^{(A)}$$

.../...

D'après (I-16) :

$$\frac{\partial}{\partial t} E_{(t)}^{(A)} = - \frac{1}{\hbar^2} \left(\int_0^\infty dt e^{\pm i \omega_A t} \Sigma_{(t)}^{(B)} \right) (E_{(t)}^{(A)} - E_{\text{équi}}^{(A)})$$

où l'on a posé :

$$\Sigma_{(t)}^{(B)} = \langle w_{(0)}^{(B)} w_{(t)}^{(B)} \rangle_{(B)}$$

avec

$$(I-17) \quad \langle \dots \rangle_{(B)} = \text{tr}_B \left(\rho_{\text{équi}}^{(B)} \dots \right)$$

et

$$w_{(t)}^{(B)} = e^{-i t^{-1} \mathcal{H}_{(B)}^0} w_{(0)}^{(B)} e^{i t^{-1} \mathcal{H}_{(B)}^0}$$

Le temps de relaxation de l'énergie du système A après perturbation sur celui-ci apparaît donc comme la transformée de Fourier aux fréquences caractéristiques du système (A) $\{\omega_A\}$ des fonctions de corrélation du système (B) défini par les équations (I-17) .

Si l'Hamiltonien de (B) est connu on peut calculer par une théorie microscopique les fonctions de corrélation .

Nous établissons au paragraphe suivant le système d'équations intégrales (appelées équations cinétiques) permettant le calcul de ces fonctions .

III - EQUATIONS CINETIQUES POUR LES FONCTIONS DE CORRELATION

Nous supposons que le système (B) est décrit par un Hamiltonien $\mathcal{H}$ et que ses propriétés dynamiques sont représentées par un ensemble d'opérateurs : $\{ B_\alpha \}$

Chaque opérateur évolue dans le temps suivant l'équation d'Heisenberg :

$$(I-18) \quad i \frac{\partial}{\partial t} B_\alpha(t) = \hbar^{-1} [B_\alpha(t), \mathcal{H}] = - \mathcal{L} B_\alpha(t)$$

Nous nous intéressons aux fonctions de corrélation dynamiques définies précédemment :

$$(I-19) \quad \square_{\alpha\beta}(t) = \langle B_\alpha B_\beta(t) \rangle$$

On introduit l'opérateur P tel que :

$$(I-20) \quad P \dots = \sum_{\alpha\beta} B_\alpha (\gamma^{-1})_{\alpha\beta} \langle B_\beta \dots \rangle$$

où γ^{-1} est la matrice inverse de la matrice γ qui définit les propriétés d'équilibre :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \langle B_\alpha B_\beta \rangle$$

D'après la définition de l'opérateur P on vérifie facilement que :

$$\begin{aligned} P B_\alpha &= B_\alpha \\ P^2 &= P \end{aligned}$$

$$(I-21) \quad \begin{aligned} \langle B_\alpha P B_\beta(t) \rangle &= \langle B_\alpha B_\beta(t) \rangle \\ \langle B_\alpha P f(t) \rangle &= \langle B_\alpha f(t) \rangle \text{ pour } f \text{ quelconque} \end{aligned}$$

.../...

En partant de (I-18) nous obtenons des équations analogues à (I-12) et (I-12') à condition d'effectuer les transformations :

$$\rho_{n,d}^{(t)} \longrightarrow (1-P) B_d(t)$$

$$\rho_d^{(t)} \longrightarrow P B_d(t)$$

$$i \longrightarrow (-i)$$

$$(I-22) \quad (1-P) B_d(t) = e^{it(1-P)\mathcal{L}} (1-P) B_d + i \int_0^t e^{i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P) \mathcal{L} P B_d(\tau) d\tau$$

$$(I-22') \quad \frac{\partial}{\partial t} P B_d(t) = i P \mathcal{L} P B_d(t) + i P \mathcal{L} e^{i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P) B_d - P \mathcal{L} \int_0^t e^{i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P) \mathcal{L} P B_d(\tau) d\tau$$

étant donné que $P B_\alpha = B_\alpha$, tous les termes du type $(1-P) B_\alpha$ sont identiquement nuls.

Pour les fonctions de corrélation, nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \square_{\alpha\beta}^{(t)} = \langle B_\alpha \frac{\partial}{\partial t} B_\beta(t) \rangle_{(I-21)} = \langle B_\alpha \frac{\partial}{\partial t} (P B_\beta(t)) \rangle$$

en utilisant (I-22') nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \square_{\alpha\beta}^{(t)} &= \langle B_\alpha i P \mathcal{L} P B_\beta(t) \rangle - \langle B_\alpha i P \mathcal{L} \int_0^t e^{i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P) \mathcal{L} P B_\beta(\tau) d\tau \rangle \\ &= i \langle B_\alpha \mathcal{L} \sum_{\alpha_1, \beta_1} B_{\alpha_1} \gamma_{\alpha_1, \beta_1}^{-1} \langle B_{\beta_1} B_\beta(t) \rangle \rangle \\ &\quad - \langle B_\alpha \mathcal{L} \int_0^t e^{i(t-\tau)(1-P)\mathcal{L}} (1-P) \mathcal{L} \left(\sum_{\alpha_1, \beta_1} B_{\alpha_1} \gamma_{\alpha_1, \beta_1}^{-1} \langle B_{\beta_1} B_\beta(\tau) \rangle \right) d\tau \rangle \end{aligned}$$

Posons

$$\chi_{\alpha\beta_1} = \sum_{\alpha_1} \gamma_{\alpha_1, \beta_1}^{-1} \langle B_\alpha \mathcal{L} B_{\alpha_1} \rangle$$

$$(I-23) \quad X_{\alpha\beta_1}^{(t)} = \sum_{\alpha_1} \langle B_\alpha \mathcal{L} e^{i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P) \mathcal{L} B_{\alpha_1} \rangle \gamma_{\alpha_1, \beta_1}^{-1}$$

.../...

En remarquant que $P e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} = P$ car $P(1-P) = P - P^2 = 0$ nous pouvons également écrire

$$(I-24) \quad X_{\alpha\beta_1}(t) = \sum_{\alpha_1} \langle B_{\alpha} \mathcal{L}(1-P) e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\mathcal{L} B_{\alpha_1} \rangle \gamma_{\alpha_1\beta_1}^{-1}$$

d'où les équations cherchées :

$$(I-25) \quad \frac{\partial}{\partial t} \Xi_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\gamma} (i\omega_{\alpha\gamma} \Xi_{\gamma\beta}(t) - \int_0^t X_{\alpha\gamma}(t-\tau) \Xi_{\gamma\beta}(\tau) d\tau)$$

que l'on peut mettre sous la forme condensée suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Xi(t) = i\omega \Xi(t) - \int_0^t X(t-\tau) \Xi(\tau) d\tau$$

Pour les processus de type Markovien $X(t) = 0$ ou décroît plus vite que $\Xi(t)$, on obtient encore une équation du type (I A-2)

$$\frac{\partial}{\partial t} \Xi(t) = (i\omega - \int_0^\infty X(\tau) d\tau) \Xi(t)$$

soit

$$\Xi(t) = e^{(i\omega - \int_0^\infty X(\tau) d\tau)t} \Xi(0)$$

pour ω réel on voit apparaître l'inverse de la matrice de relaxation

$$\int_0^\infty X(\tau) d\tau$$

Dans les autres cas le processus est de type non Markovien, la solution est obtenue en essayant d'évaluer le noyau $X(\tau)$ comme une fonction de $\Xi(\tau)$. Cette méthode sera utilisée au chapitre IV, pour le calcul du coefficient de diffusion de spin, dans un système décrit par un Hamiltonien d'Heisenberg alterné 1 d .

IV - APPLICATION A LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE - RELAXATION - EFFET OVERHAUSER .

Nous nous proposons maintenant d'obtenir, partant de l'équation (I-16), l'équation d'évolution de l'énergie Zeeman nucléaire d'un ensemble de spins nucléaires appartenant à un milieu paramagnétique, dans un champ magnétique continu $\vec{H}_0$ dirigé selon un axe oz .

Nous envisageons successivement deux cas particuliers que nous utilisons aux chapitres II et IV respectivement .

a) En milieu liquide la relaxation des spins nucléaires provient de la modulation du couplage hyperfin par le mouvement aléatoire des molécules portant les spins .

b) En milieu solide la relaxation des spins nucléaires provient de la modulation du couplage hyperfin par les fluctuations des moments cinétiques des spins électroniques individuels :

- échange entre spins électroniques localisés aux sites du réseau que nous noterons n . L'échange se traduit par une modification de l'orientation des moments individuels .

- mouvement réel par transfert de charge des spins électroniques .

Le système {A} introduit précédemment représente ici les réservoirs Zeeman nucléaire et électronique . {B} représente le réseau c'est-à-dire tous les autres degrés de liberté . Dans le cas b) nous aurons généralement une seule raie de résonance électronique parfaitement décrite par un système à deux niveaux , par contre le nombre de degrés de liberté des moments individuels sera au moins de 2^N pour N moments si on ne tient compte que des composantes de spins .

L'équation (I-16) conduit alors à un système d'équations couplées

.../...

d'une part pour l'énergie Zeeman nucléaire , d'autre part pour l'énergie Zeeman électronique. Nous nous intéresserons essentiellement au système Zeeman nucléaire . Nous supposerons que le réservoir Zeeman électronique est en permanence en équilibre interne (cet équilibre est différent de celui du réseau lorsque la raie de résonance électronique est saturée). Ceci implique que les mécanismes de relaxation du réservoir Zeeman électronique sont très rapides par rapport à ceux du réservoir Zeeman nucléaire typiquement $T_{1E} \approx T_{2E} \approx 10^{-9}$ s alors que $T_1 \sim 10^{-2}$ s , $T_2 \sim 10^{-4}$ s .

L'équation obtenue pour l'énergie Zeeman nucléaire conduit d'une part au temps de relaxation Zeeman nucléaire T_1 , d'autre part à l'amplitude du signal Zeeman nucléaire en fonction du taux de saturation de la raie électronique , c'est-à-dire l'effet OVERHAUSER. Depuis les premiers travaux d'OVERHAUSER ⁽¹¹⁾ de nombreuses études ont été effectuées en milieu liquide paramagnétique ⁽¹²⁾ mais également en milieu solide : cristaux diamagnétiques dopés en impuretés ⁽¹³⁾, radicaux libres ⁽¹⁴⁾. Cet effet se manifeste généralement par une augmentation du signal Zeeman nucléaire en fonction de la saturation du signal électronique . Dans le cas des protons on peut atteindre des accroissements extrapolés à puissance de saturation infinie : de $(+660)$ si l'interaction hyperfine est scalaire pure et de (-330) si elle est dipolaire pure (rétrécissement extrême). Pour que l'effet soit total il est nécessaire que la relaxation des noyaux provienne uniquement du couplage hyperfin ; il n'y a pas d'autres processus pour la relaxation des spins nucléaires , le "mouvement" des spins électroniques est suffisamment rapide pour moyenner à zéro au premier ordre l'interaction hyperfine .

Nous ferons les hypothèses suivantes :

a) La relaxation des spins nucléaires provient uniquement du couplage hyperfin.

b) Nous ne tiendrons pas compte dans l'Hamiltonien d'équilibre des interactions dipolaires. Dans le cas des liquides elles sont complètement moyennées à zéro par le mouvement . Dans le cas des solides, elles permettent au système d'atteindre un équilibre interne en un temps tel qu'il n'a pas à être pris en compte .

.../...

c) Les réservoirs Zeeman nucléaire et électronique seront décrits respectivement par une température de spin . Dans le cas des liquides cela revient à dire que la "température" de chaque spin est pratiquement la même. Dans le cas des solides c'est l'hypothèse b) qui permet d'affirmer l'existence d'une seule température .

d) Le mouvement est décrit par un Hamiltonien du réseau que nous noterons $\mathcal{H}_R$. Il contient les coordonnées des rayons vecteurs spin-nucléaire, spin-électronique, pour les liquides . Il traduit tous les "mouvements" des moments électroniques individuels dans les solides . Nous supposons que cet Hamiltonien n'est pas affecté par la saturation des niveaux Zeeman électroniques .

e) Nous ferons l'hypothèse des hautes températures pour les réservoirs Zeeman nucléaire et électronique .

L'Hamiltonien total est :

$$(I-26) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$\mathcal{H}_0$ est l'Hamiltonien non perturbé .

$\mathcal{H}_1$ représente la perturbation couplant le système Zeeman nucléaire au réseau via le système électronique . C'est l'interaction hyperfine usuelle .

$$(I-27) \quad \mathcal{H}_1 = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ n, j}} \mathcal{I}_{n_j}^{\alpha} \mathcal{A}_{n_j, n}^{\alpha \beta} \mathcal{J}_n^{\beta}$$

$\alpha, \beta = 0 ; + 1 ; - 1$ (0 pour la direction du champ externe $\vec{H}_0$)

$n = 1 ; \dots ; N_S$ (Nombre de spins électroniques)

$n_j = 1 ; \dots ; N_I$ (Nombre de spins nucléaires, l'indice j permettra de représenter simplement la possibilité d'avoir plusieurs spins nucléaires sur le même site n dans le cas des solides).

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_0 &= \mathcal{H}_{zI} + \mathcal{H}_{zS} + \mathcal{H}_R \\
 \mathcal{H}_{zI} &= \omega_I \sum_{m_I=1}^{N_I} I_{m_I}^z = \omega_I I^z ; \text{ Hamiltonien Zeeman nucléaire} \\
 \mathcal{H}_{zS} &= \omega_S \sum_{m_S=1}^{N_S} S_m^z = \omega_S S^z ; \text{ Hamiltonien Zeeman électronique}
 \end{aligned}
 \tag{I-28}$$

$$\omega_I = \gamma_I H_0 ; \text{ pulsation de Larmor nucléaire}$$

$$\omega_S = \gamma_S H_0 ; \text{ pulsation de Larmor électronique}$$

Les termes de $\mathcal{H}_0$ commutent entre eux .

Pour le système nucléaire, et après équilibre interne, la partie diagonale de l'opérateur densité s'écrit :

$$\rho_d(t) = \frac{(1 - \beta_I(t) \omega_I I^z)}{\mathcal{T}_{rI}(1_I)} \cdot (1 - \beta_S \omega_S S^z) \cdot \frac{e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R}}{\mathcal{T}_{rS,R}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}
 \tag{I-29}$$

avec $\beta_S \neq \beta_{\text{équi}}$. Si les systèmes S et R ne sont pas définis dans le même espace quantique,

$$\mathcal{T}_{rS,R}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R}) = \mathcal{T}_{rS}(1_S) \mathcal{T}_{rR}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_{Rc}})
 \tag{I-30}$$

1 - CAS DES LIQUIDES

Nous ne tiendrons pas compte du site; dans ce cas le système est supposé parfaitement isotrope. Nous pouvons alors ramener l'étude à un seul spin nucléaire et un spin électronique puisque nous avons N_I équations identiques .

.../...

Les fluctuations provenant du mouvement des molécules sont contenues dans les $\mathcal{A}_b^{\alpha\beta}$. Il s'ensuit que $\mathcal{H}_R$ n'agit que sur $\mathcal{A}_b^{\alpha\beta}$

On obtient d'après (I-16) pour l'énergie Zeeman nucléaire E_{ZI} :

$$\frac{\partial}{\partial t} E_{ZI}(t) = - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \, T_2 \left\{ \mathcal{P} \left[\left[\omega_I I^z, \mathcal{H}_1(t) \right], \mathcal{H}_1 \right] \cdot (\rho_d(t) - \rho_{\text{équi}}) \right\}$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= \sum_{\alpha, \beta} e^{-i\alpha\omega_I t - i\beta\omega_S t} I^\alpha S^\beta \mathcal{A}_b^{\alpha\beta}(t) \\ \mathcal{A}_b^{\alpha\beta}(t) &= e^{-i\hbar^{-1} \mathcal{H}_R t} \mathcal{A}_b^{\alpha\beta} e^{i\hbar^{-1} \mathcal{H}_R t} \end{aligned}$$

Nous utiliserons les règles de commutation :

$$\begin{aligned} (I-31) \quad [I^\alpha, I^\beta] &= \varepsilon^{\alpha\beta} |\alpha - \beta| I^{\alpha+\beta} \\ \varepsilon^{\alpha\beta} &= \pm 1 \text{ dans l'ordre } 0; +1; -1; 0; \dots \end{aligned}$$

En développant le double commutateur nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} E_{ZI}(t) &= \frac{\omega_I}{\hbar^2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha_1, \beta_1}} T_2 \left\{ \mathcal{P} \int_0^\infty e^{-i(\alpha\omega_I + \beta\omega_S)t} \mathcal{A}_b^{\alpha\beta}(t) \mathcal{A}_b^{\alpha_1\beta_1} \right. \\ &\quad \cdot \alpha (S^\beta S^{\beta_1} \varepsilon^{\alpha\alpha_1} |\alpha - \alpha_1| I^{\alpha+\alpha_1} + I^\alpha I^{\alpha_1} \varepsilon^{\beta\beta_1} |\beta - \beta_1| S^{\beta+\beta_1}) \\ &\quad \cdot (\rho_d(t) - \rho_{\text{équi}}) \left. \right\} \end{aligned}$$

à partir de (I-8) et (I-29) nous avons :

$$\begin{aligned} E_{ZI}(t) &= - \int_I \beta_I(t) \omega_I^2 \frac{T_{hI} (I^2)^2}{T_{2I} (1I)} = - \int_I \beta_I(t) \omega_I^2 \frac{I(I+1)}{3} \\ (I-32) \quad E_{ZS}(t) &= \int_S \beta_S(t) \omega_S^2 \frac{S(S+1)}{3} \end{aligned}$$

.../...

Nous introduisons les paramètres de saturation :

$$\xi_{zI}(t) = \frac{E_{zI}(t) - E_{zequi I}}{E_{zequi I}} = \frac{\beta_I(t) - \beta_{equi}}{\beta_{equi}} \quad (I-32)$$

(I-33)

$$\xi_{zS} = \frac{E_{zS} - E_{zequi S}}{E_{zequi S}} = \frac{\beta_S - \beta_{equi}}{\beta_{equi}} \quad (I-32)$$

en séparant les traces sur I, S et R respectivement; seuls restent des termes / $\alpha_1 = -\alpha$; $\beta_1 = -\beta$. Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} E_{zI}(t) = & -\frac{\omega_I}{\hbar^2} \left\{ \sum_{\alpha, \beta} 2 \tilde{R}^{(\alpha, \beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) (1 + |\beta|) \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{E_{zI}(t) - E_{zequi I}}{\omega_I} \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha, \beta} 2\alpha\beta \tilde{R}^{(\alpha, \beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) \frac{2I(I+1)}{3} \cdot \frac{E_{zS} - E_{zequi S}}{\omega_S} \right\} \end{aligned}$$

où nous avons introduit la transformée de Laplace :

$$\tilde{R}^{(\alpha, \beta)}(\sigma) = \int_0^\infty e^{-\sigma t} R^{(\alpha, \beta)}(t) dt \quad \text{des fonctions de corrélation :}$$

$$R^{(\alpha, \beta)}(t) = T_R \left(\rho_R A^{(\alpha)}(t) A^{(-\alpha-\beta)} \right)$$

(I-34)

$$\text{avec } \rho_R = \frac{e^{-\beta_{equi} \mathcal{H}_R}}{T_R(e^{-\beta_{equi} \mathcal{H}_R})}$$

nous avons utilisé le fait que $\alpha \varepsilon^{\alpha-\alpha} = 1$ et $\varepsilon^{\beta-\beta} = \beta$

soit en introduisant les paramètres de saturation (I-33) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \xi_{zI}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} 2 \tilde{R}^{(\alpha, \beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) (1 + |\beta|) \frac{S(S+1)}{3} \xi_{zI}(t) \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} 2\alpha\beta \tilde{R}^{(\alpha, \beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) \frac{2S(S+1)}{3} \cdot \frac{\omega_S}{\omega_I} \xi_{zS} \dots / \dots \end{aligned}$$

(I-35)

Dans le cas des liquides seul le temps de relaxation nucléaire nous intéressera . Nous ferons donc ici $\mathcal{E}_{zS} = 0$ (pas de saturation électronique). Nous obtenons le temps de relaxation Zeeman nucléaire T_1 :

$$(I-36) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ d \neq 0}} 2 \tilde{R}_{(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S)}^{(1)\beta} (1 + |\beta|) \frac{S(S+1)}{3}$$

Pour une interaction hyperfine purement dipolaire, la constante hyperfine $\mathcal{A}^{\alpha\beta}$ peut être reliée aux harmoniques sphériques d'ordre 2⁽¹⁵⁾. Nous obtenons pour les fonctions de corrélation (I-34) :

$$R_{(0)}^{++} = \frac{18\pi}{15} \hbar^4 \gamma_I^2 \gamma_S^2 T_{2R}(\rho_R F_{(0)}^{(-2)} F_{(0)}^{(2)*})$$

$$R_{(1)}^{+-} = \frac{3\pi}{15} \hbar^4 \gamma_I^2 \gamma_S^2 T_{2R}(\rho_R F_{(0)}^{(0)} F_{(0)}^{(0)})$$

$$R_{(0)}^{+0} = \frac{18\pi}{15} \hbar^4 \gamma_I^2 \gamma_S^2 T_{2R}(\rho_R F_{(0)}^{(+2)} F_{(0)}^{(-2)*})$$

$$F^{(q)} = R^{-3} Y_{2,q}(\Theta, \Phi) = F^{(-q)*}$$

$\vec{R}$: rayon vecteur joignant les deux spins nucléaire et électronique .

Nous introduisons des fonctions de corrélation à un seul indice q :

$$(I-37) \quad R_{(0)}^{(q)} = T_{2R}(\rho_R F_{(0)}^{(q)} F_{(0)}^{(q)*})$$

.../...

fonctions paires de τ et réelles :

$$R^{(q)}(\tau) = R^{(q)}(\tau)$$

$$R^{(q)}(-\tau) = R^{(q)}(\tau)$$

et leurs transformées de Fourier :

$$(I-38) \quad \tilde{R}^{(q)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} R^{(q)}(\tau) d\tau$$

(I-36) s'écrit alors :

$$(I-39) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{15} \left\{ \tilde{R}^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + 6 \tilde{R}^{(2)}(\omega_I + \omega_S) + 3 \tilde{R}^{(4)}(\omega_I) \right\}$$

2 - CAS DES SOLIDES

Nous ne pouvons plus raisonner sur un seul spin . Nous devons introduire les indices de sites n représentant les sites où il y a un spin électronique $1/2$ et j spins nucléaires (n_j) . Les fluctuations proviennent

des "mouvements" des spins électroniques individuels $\vec{s}_n$; ainsi $\mathcal{H}_R$ n'agit que sur les $\vec{s}_n$ mais pas sur la composante totale $S^2 = \sum_n s_n^2$ qui est une constante du mouvement compte tenu des règles de commutation :

Nous négligeons implicitement dans l'interaction hyperfine (I-27) les couplages spin électronique — spin nucléaire appartenant à des sites n différents . Avec un développement en tous points analogues à celui fait au 1 -

$$(I-40) \quad \frac{\partial}{\partial t} E_{2I}(t) = - \frac{1}{\hbar^2} \omega_I \sum_{\substack{I \\ \text{indices}}} d_{m_j, m}^{d\beta} d_{n_i, n}^{d\beta_1} T_2 \left\{ P \int_0^\infty e^{-i(d\omega_I + \beta\omega_S)\tau} \right. \\ \left. \left([I_{m_j}^d, S_m^\beta], [I_{n_i}^{d_1}, S_n^{\beta_1}] \right) d\tau (p_d(t) - p_{\text{équi}}) \right\}$$

où $S_m^\beta = e^{-i\hbar^{-1} \mathcal{H}_R \tau} S_m^\beta e^{i\hbar^{-1} \mathcal{H}_R \tau}$

$$E_{2I}(t) = -\beta_I(t) \omega_I^2 \sum_j \frac{T_{2I}(I_{m_j}^2)^2}{T_{2I}(1_I)} = -N_I \beta_I(t) \omega_I^2 \frac{I(I+1)}{3}$$

$$(I-41) \quad E_{2S} = -\beta_S \omega_S^2 \sum_{n, m} R_{n, m}^{(0)} = -N_S \beta_S \omega_S^2 R^{(0)}$$

où $R^{(0)} = \frac{1}{N_S} \sum_{n, m} R_{n, m}^{(0)} ; R_{n, m}^{(0)} = \frac{T_{2, S}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R} S_n^2 S_m^2)}{T_{2, S}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}$

Nous avons supposé $T_{2, S}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R} S_n^d) = 0$
ce qui est le cas dans la phase paramagnétique étudiée ici .

Il s'ensuit que les paramètres de saturation sont toujours donnés par (I-33). Si l'on ne retient que les premiers termes non nuls, nous avons :

$$T_{2, S}(p_d(t), S_m^\beta, S_n^\beta) = T_{2, S}(p_{\text{équi}}, S_m^\beta, S_n^\beta)$$

par ailleurs :

$$T_{2, S}(p_d(t) - p_{\text{équi}}) [S_m^\beta, S_n^{\beta_1}] = -(\beta_S - \beta_{\text{équi}}) \omega_S \cdot \frac{T_{2, S}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R} \sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}}^2 [S_m^\beta, S_n^{\beta_1}])}{T_{2, S}(e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}$$

en regroupant les termes sous l'opération trace et en remarquant que $\sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}}^2$ commute avec $\mathcal{H}_R$, le deuxième membre de l'équation ci-dessus s'écrit :

$$(I-42) \quad -(\beta_S - \beta_{\text{équi}}) \omega_S \left\{ \beta_S \langle S_m^\beta S_n^{\beta_1} \rangle + \sum_{\vec{r}} (\langle S_m^\beta S_{\vec{r}}^2 S_n^{\beta_1} \rangle - \langle S_{\vec{r}}^2 S_m^\beta S_n^{\beta_1} \rangle) \right\}$$

avec

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr}_{R,S} (e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}{\text{Tr}_{R,S} (e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}$$

Si l'on ne retient que le premier terme de l'expression (I-42) (le second étant généralement nul), nous obtenons pour le paramètre de saturation $\varepsilon_{ZI}(t)$:

$$(I-43) \quad \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_{ZI}(t) = - \frac{1}{N_I} \cdot \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_{\substack{\text{les indices} \\ d \neq 0}} 2 \mathcal{A}_{m,m}^{d\beta} \mathcal{A}_{m,m}^{-d-\beta} \tilde{R}_m^{(\beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) \right) \varepsilon_{ZI}(t) \\ - \frac{\omega_S}{\omega_I} \cdot \frac{1}{N_I} \cdot \frac{1}{\hbar^2} \left(\sum_{\text{les indices}} 2 \alpha \beta \mathcal{A}_{m,m}^{d\beta} \mathcal{A}_{m,m}^{-d-\beta} \tilde{R}_m^{(\beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) \right) \varepsilon_S$$

$\tilde{R}_n^{(\beta)}(\sigma)$ est la transformée de Laplace des fonctions d'autocorrélation dynamiques des spins individuels :

$$(I-44) \quad R_m^{(\beta)}(\tau) = \langle \mathcal{A}_m^{(\beta)}(\tau) \mathcal{A}_m^{-\beta} \rangle = \frac{\text{Tr} (e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R} \mathcal{A}_m^{(\beta)}(\tau) \mathcal{A}_m^{-\beta})}{\text{Tr} (e^{-\beta_{\text{équi}} \mathcal{H}_R})}$$

qui se confond pour $\tau = 0$ et en absence de corrélation d'équilibre à celle définie en (I-41)

$$\frac{1}{N_S} \sum_{m,m} R_{m,m}^{(0)}$$

Introduisons les probabilités de relaxation :

$$(I-45) \quad W_{II} = \frac{1}{\hbar^2 N_I} \sum_{\substack{\text{les indices} \\ d \neq 0}} 2 \mathcal{A}_{m,m}^{d\beta} \mathcal{A}_{m,m}^{-d-\beta} \tilde{R}_m^{(\beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S) \\ W_{IS} = \frac{1}{\hbar^2 N_I} \cdot \frac{\omega_S}{\omega_I} \sum_{\text{les indices}} 2 \alpha \beta \mathcal{A}_{m,m}^{d\beta} \mathcal{A}_{m,m}^{-d-\beta} \tilde{R}_m^{(\beta)}(\sigma = i\alpha\omega_I + i\beta\omega_S)$$

La solution de (I-43) s'écrit :

$$(I-46) \quad \varepsilon_{ZI}(t) = \varepsilon_{ZI}^{(0)} e^{-W_{II}t} + \frac{W_{IS}}{W_{II}} \varepsilon_{ZS} \left(e^{-W_{II}t} - 1 \right)$$

.../...

Le temps de relaxation Zeeman nucléaire est W_{II}^{-1} . La solution de régime permanent est obtenue en faisant tendre $t \rightarrow \infty$ dans (I-46) :

$$(I-47) \quad \varepsilon_{ZI}(\infty) = - \varepsilon_{ZS} \frac{W_{IS}}{W_{II}}$$

(I-45) peut se simplifier lorsque tous les noyaux appartiennent à des sites moléculaires équivalents ($\mathcal{A}_{n,m} = \mathcal{A} \quad \forall n, m$) et lorsque les fonctions de corrélation sont indépendantes du site .

En introduisant le paramètre η :

$$(I-48) \quad \eta = \frac{N_S}{N_I} \cdot (\text{nombre de noyaux équivalents par site moléculaire})$$

on obtient :

$$(I-49) \quad \frac{1}{T_1} = W_{II} = \frac{4\pi\eta}{h^2} \left((|A|^2 + |B|^2) \tilde{R}^{(1)}(\omega_S) + |C|^2 \tilde{R}^{(0)}(\omega_I) \right)$$

$$W_{IS} = \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{4\pi\eta}{h^2} \left(|A|^2 - |B|^2 \right) \tilde{R}^{(1)}(\omega_S)$$

Nous avons introduit les $\tilde{R}^{(\beta)}(\omega)$ transformées de Fourier des $R^{(\beta)}(\tau)$ et négligé ω_I devant ω_S (pour des protons $\omega_S \simeq 660 \omega_I$)

$|A|^2 = \mathcal{A}^{+-} \mathcal{A}^{-+}$ contient la partie isotrope (scalaire) de l'interaction hyperfine
 $|B|^2 = \mathcal{A}^{++} \mathcal{A}^{--}$
 $|C|^2 = \mathcal{A}^{+0} \mathcal{A}^{-0}$ } ne contiennent que la partie anisotrope (dipolaire) de l'interaction hyperfine .

L'accroissement limite de polarisation nucléaire dynamique A_L extrapolé à puissance infinie ($\varepsilon_{ZS} = -1$) est obtenu en portant (I-49) dans (I-47) :

.../...

$$(I-50) \quad H_L \cdot \frac{1}{T_1} = \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{4\pi\hbar}{\hbar^2} (|A|^2 - |B|^2) \tilde{R}^{(2)}(\omega_S)$$

Notons que dans le cas d'une interaction scalaire pure :

$$|B| = |C| = 0 \quad W_{IS} = \frac{\omega_S}{\omega_I} W_{II}$$

$$\text{ainsi } A_L = \frac{\omega_S}{\omega_I} \quad (660 \text{ pour les protons})$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BLOCH F., Phys. Rev. 70 , 460 (1946)
- (2) BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M., POUND R.V., Phys. Rev. 73 , 679 (1948)
- (3) WANGNESS R.K., BLOCH F., Phys. Rev. 89, 728 (1953)
- (4) ABRAGAM A., PROCTOR W.G., Phys. Rev. 109 , 1441 (1958)
- (5) ANDERSON A.G., HARTMANN S.R., Phys. Rev. 128 , 2023 (1962)
- (6) JEENER J., EISENDRATH H., VAN STEENWINKEL R., Phys. Rev. 133, A 478 (1964)
- (7) ZWANZIG R., J. Chem. Phys. 33, 1338 (1960)
- (8) VAN HOUE L., Physica 21, 517 (1955); 25, 268 (1959)
- (9) PRIGOGINE I., Non Equilibrium Statistical Mechanics, Interscience Publishers New-York (1962)
- (10) RESIBOIS P., Physica 29, 721 (1963)
- (11) OVERHAUSER A.W., Phys. Rev. 89 , 689 (1953)
- (12) IMBAUD J.P., Thèse d'Etat, Université de Clermont-Ferrand (1966)
DUPUIS J., Thèse d'Etat , Université de Clermont-Ferrand (1976)
- (13) ABRAGAM A., COMBRISSE J., SOLOMON I., C.R. Acad. Sc. Paris, 246,
1035 (1958)
- (14) BOUCHER J.P., Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1972)
BOUCHER J.P., NECHTSCHHEIN M., J. Phys. 31, 783 (1970)
- (15) GALLICE J., Thèse de 3ème cycle, Université de Clermont-Ferrand (1972)

OUVRAGES GENERAUX CONSULTES

ABRAGAM A. "Les principes du magnétisme nucléaire", Presses Universitaires de France - Paris (1961)

SLICHTER C.P. "Principles of magnetic resonance " Harper, New York (1963)

REDFIELD A.G., Advan. Magnetic. Resonance 1 , 1 (1965)

JEENER J., Advan. Magnetic Resonance 3 , 205 (1968)

LANDAU L., LIFCHITZ E. " Physique Statique" tome 5
" Mécanique Quantique" tome 3
Edition MIR Moscou (1967)

CHAPITRE

II

RELAXATION DES PROTONS PAR INTERACTION
DIPOLAIRE MAGNETIQUE EN MILIEU LIQUIDE .

Application aux protons du benzène dopé
au diphényl-picryl-hydrazyl.

I - INTRODUCTION

Lors de notre thèse de 3ème cycle⁽¹⁾ nous nous étions initiés, tant sur le plan expérimental que théorique aux mécanismes de relaxation nucléaire magnétique en milieu liquide.

Le système étudié était une solution diluée de diphényl-picryl-hydrazyl⁽²⁾ (d.p.p.h.) dans le benzène.

Les mesures de temps de relaxation nucléaire spin-réseau des protons du benzène ont été effectuées en fonction de la concentration en radicaux libres, à la fréquence Zeeman nucléaire de 14 MHz, avec le spectromètre R.M.N. à impulsions construit au laboratoire par J. ALIZON⁽³⁾.

Cette première étude a permis d'isoler les différents mécanismes de relaxation⁽⁴⁾. Nous avons ainsi montré qu'à partir d'une concentration supérieure à 10^{-4} , la contribution essentielle à la relaxation provient du couplage dipolaire magnétique - protons du solvant, électrons paramagnétiques du radical - modulé par le mouvement aléatoire de translation des molécules de benzène par rapport aux molécules de d.p.p.h.

Le temps de corrélation τ_c associé à ce mouvement est donné par la relation $\tau_c = \frac{b^2}{D}$, expression dans laquelle b est la distance minimum d'approche des deux molécules, D le coefficient de diffusion relatif de ces molécules.

Les mesures expérimentales de T_1 en fonction de la concentration donnent accès directement à la quantité $(\frac{\tau_c}{b^3})$ mais il ne nous a pas été possible d'obtenir indépendamment τ_c et b . Une estimation très grossière⁽¹⁾ pour $b = 3,6 \text{ \AA}$ nous avait conduits à $\tau_c = 3.10^{-11} \text{ s}$.

Lors d'une visite de E. BELORIZKY du laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université de Grenoble, en février 1974, nous avons eu l'occasion de discuter de ce problème.

En effet Y. AYANT et E. BELORIZKY partant d'un modèle de diffusion

.../...

de sphère dure, et tenant compte correctement (c'est-à-dire directement sur l'équation de diffusion) des conditions aux limites, venaient de calculer les densités spectrales résultant d'un mouvement aléatoire de translation des noyaux porteurs de spin en interaction dipolaire dans les liquides .

Ils avaient alors obtenu des résultats assez différents de ceux de la théorie classique⁽⁵⁾, en particulier, pour les fréquences élevées - $\omega\tau_c \gg 1$ - où ils prévoyaient un comportement en ω^{-2} des densités spectrales au lieu de $\omega^{-3/2}$ prévu par la théorie classique .

Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude expérimentale sur notre modèle bien rodé, en étudiant la variation de T_1 en fonction de la fréquence Zeeman nucléaire . Cela nous permettrait au moins d'obtenir une mesure indépendante de τ_c et de b .

Les résultats sont tout à fait satisfaisants et en parfait accord avec les prévisions théoriques⁽⁶⁾ .

Nous avons ainsi obtenu $\tau_c = 8,6 \cdot 10^{-11}$ s et $b = 2,16 \text{ \AA}$ en accord avec nos prévisions très qualitatives - Compte tenu de la valeur de τ_c ; il n'a pas été possible expérimentalement de vérifier si le comportement asymptotique des densités spectrales ($\omega\tau_c \gg 1$) était en ω^{-2} ou en $\omega^{-3/2}$.

II - CALCUL DES DENSITES SPECTRALES

Nous nous proposons de calculer les transformées de Fourier

$$(II-1) \quad \tilde{R}^{(q)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} R^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

des fonctions de corrélation :

$$(II-2) \quad R^{(q)}(\tau) = \langle F_{(0)}^{(q)} F_{(\tau)}^{(q)*} \rangle$$

introduites au chapitre I .

$F^{(q)}$ représente les fonctions aléatoires de la position relative des spins qui interagissent. Pour un couple donné, en désignant par R , Θ , Φ les coordonnées du rayon vecteur qui joint les deux spins, les $F^{(q)}$ sont reliées aux harmoniques sphériques d'ordre 2 par la relation :

$$(II-3) \quad F^{(q)} = R^{-3} Y_{2,q}(\Theta, \Phi)$$

Nous admettons que les mouvements browniens de translation sont correctement décrits par une équation de diffusion. Nous supposons qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des différents spins qui interagissent. Cette hypothèse permet d'isoler les contributions relatives aux mouvements de rotation des molécules des contributions relatives aux mouvements de translation .

Dans la diffusion des molécules par rapport à un centre fixe, pris comme origine, la densité statistique $\rho(\vec{R}, t)$ en un point $\vec{R}$ à l'instant t est solution de l'équation de diffusion :

$$(II-4) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{R}, t) = D_a \nabla^2 \rho(\vec{R}, t)$$

D_a étant le coefficient de diffusion absolu .

.../...

1 - RAPPEL DE LA THEORIE CLASSIQUE ⁽⁵⁾

La probabilité conditionnelle $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t)$ de trouver une molécule en $\vec{R}$ à l'instant t sachant qu'elle était en $\vec{R}_0$ à l'instant 0, est la solution de l'équation (II-4) vérifiant la condition initiale :

$$(II-5) \quad \rho(\vec{R}, 0) = \delta(\vec{R} - \vec{R}_0)$$

c'est-à-dire :

$$(II-6) \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) = \frac{1}{(4\pi D_a t)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{(\vec{R} - \vec{R}_0)^2}{4 D_a t}}$$

Notons que dans l'hypothèse de deux molécules qui diffusent l'une par rapport à l'autre, il suffit de remplacer dans l'équation (II-6) le coefficient de diffusion absolu D_a par le coefficient de diffusion relatif $D = D_{a1} + D_{a2}$, (D_{a1} et D_{a2} sont les coefficients de diffusion absolus de ces deux molécules ⁽⁷⁾).

La densité statistique "a priori" $\rho(\vec{R}_0)$ supposée uniforme pour le modèle isotrope qui nous intéresse est égale au nombre de spins en interaction par unité de volume N . Les fonctions de corrélation $R^{(q)}(t)$ sont données par la relation :

$$(II-7) \quad R^{(q)}(t) = N \int \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) F^{(q)}(\vec{R}_0) F^{(q)*}(\vec{R}) d^3\vec{R}_0 d^3\vec{R}$$

Si l'on prend un modèle de sphère dure, dans l'intégration ci-dessus, R et R_0 ne peuvent pas être inférieurs à une limite b : rayon d'une sphère d'impénétrabilité centrée à l'origine. Dans le cas du mouvement relatif de deux molécules de rayons a_1 et a_2 , $b = a_1 + a_2$. Pour résoudre (II-7) on remplace la Gaussienne qui intervient dans la probabilité conditionnelle par son développement en intégrale de Fourier :

$$e^{-\frac{(\vec{R}-\vec{R}_0)^2}{4Dt}} =$$

$$(II-8) \quad \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (4Dt)^{3/2} \int e^{-Dt\ell^2} \cdot e^{i\vec{\ell} \cdot (\vec{R}-\vec{R}_0)} d^3\ell$$

puis $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ par son développement en harmoniques sphériques :

$$(II-9) \quad e^{i\vec{\ell} \cdot \vec{R}} = 4\pi \left(\frac{\pi}{2\ell R}\right)^{1/2} \sum_{\ell, m} i^\ell Y_{\ell, m}^*(\Omega) Y_{\ell, m}(\Omega') J_{\ell+1/2}(\ell R)$$

Ω et Ω' définissent respectivement les directions des vecteurs $\vec{R}$, $\vec{k}$.
 $J_{\ell+1/2}$: fonctions de Bessel.

On obtient en utilisant les propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques :

$$(II-10) \quad R^{(q)}(t) = R(t) = N \int_0^\infty e^{-Dt\ell^2} \left(\int_0^\infty \frac{J_{5/2}(\ell R)}{R^{3/2}} dR \right)^2 \ell d\ell$$

L'indice q disparaît car la diffusion est isotrope.

Après intégration sur R on obtient :

$$(II-11) \quad R(t) = \frac{N}{b^3} \int_0^\infty (J_{3/2}(x))^2 e^{-\frac{Dt x^2}{b^2}} \frac{dx}{x}$$

et sa transformée de Fourier :

$$(II-12) \quad \tilde{R}(\omega) = \frac{N}{\pi D b} \int_0^\infty (J_{3/2}(x))^2 \frac{x dx}{x^4 + (\omega \tau_c)^2}$$

On a introduit le temps de corrélation τ_c par la relation :

$$\tau_c = \frac{b^2}{D}$$

.../...

L'intégrale qui intervient dans (II-12) se résout par la méthode des résidus, son expression a été donnée par P.S. HUBBARD⁽⁸⁾.

On obtient finalement, en introduisant la variable réduite

$$\mu = \sqrt{2\omega\tau_c} = b\sqrt{\frac{2\omega}{D}}$$

(II-13)

$$\tilde{R}(\mu) = \frac{N}{\pi D b} \mu^{-5} \left\{ \mu^2 - 2 + e^{-\mu} \left[(\mu^2 + 4\mu + 2) \cos \mu + (\mu^2 - 2) \sin \mu \right] \right\}$$

dont les limites sont :

$$* \mu \ll 1$$

$$(II-14) \quad \tilde{R}(\mu) \simeq \frac{N}{\pi D b} \frac{2}{15} \left[1 - \frac{5}{12} \mu + \dots \right]$$

$$(II-15) \quad \text{soit} \quad \tilde{R}(0) = \frac{N}{\pi D b} \frac{2}{15}$$

$$* \mu \gg 1$$

$$(II-16) \quad \tilde{R}(\mu) \simeq \frac{N}{\pi D b} \mu^{-3} \left[1 - 2\mu^{-2} + \dots \right]$$

Ainsi du côté des hautes fréquences $\omega \tau_c \gg 1$, $\tilde{R}(\omega)$ se comporte comme $\omega^{-3/2}$

2 - VALIDITE DE LA THEORIE CLASSIQUE

Pour tenir compte du fait que les molécules ne peuvent pas pénétrer dans la sphère dure de rayon b , il ne suffit pas mathématiquement d'effectuer les intégrations sur R et R_0 dans l'expression (II-7) entre b et $+\infty$. Il convient d'introduire les conditions aux limites directement dans le calcul de la probabilité conditionnelle.

Du point de vue physique, on peut dire que la distribution

.../...

Gaussienne $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t)$ centrée sur $\vec{R}_0$ et donnée par (II-6), est une approximation valable tant que le point R_0 est assez éloigné de la surface de la sphère dure. Nous pouvons le constater sur la figure 1-a représentant la partie radiale de la distribution.

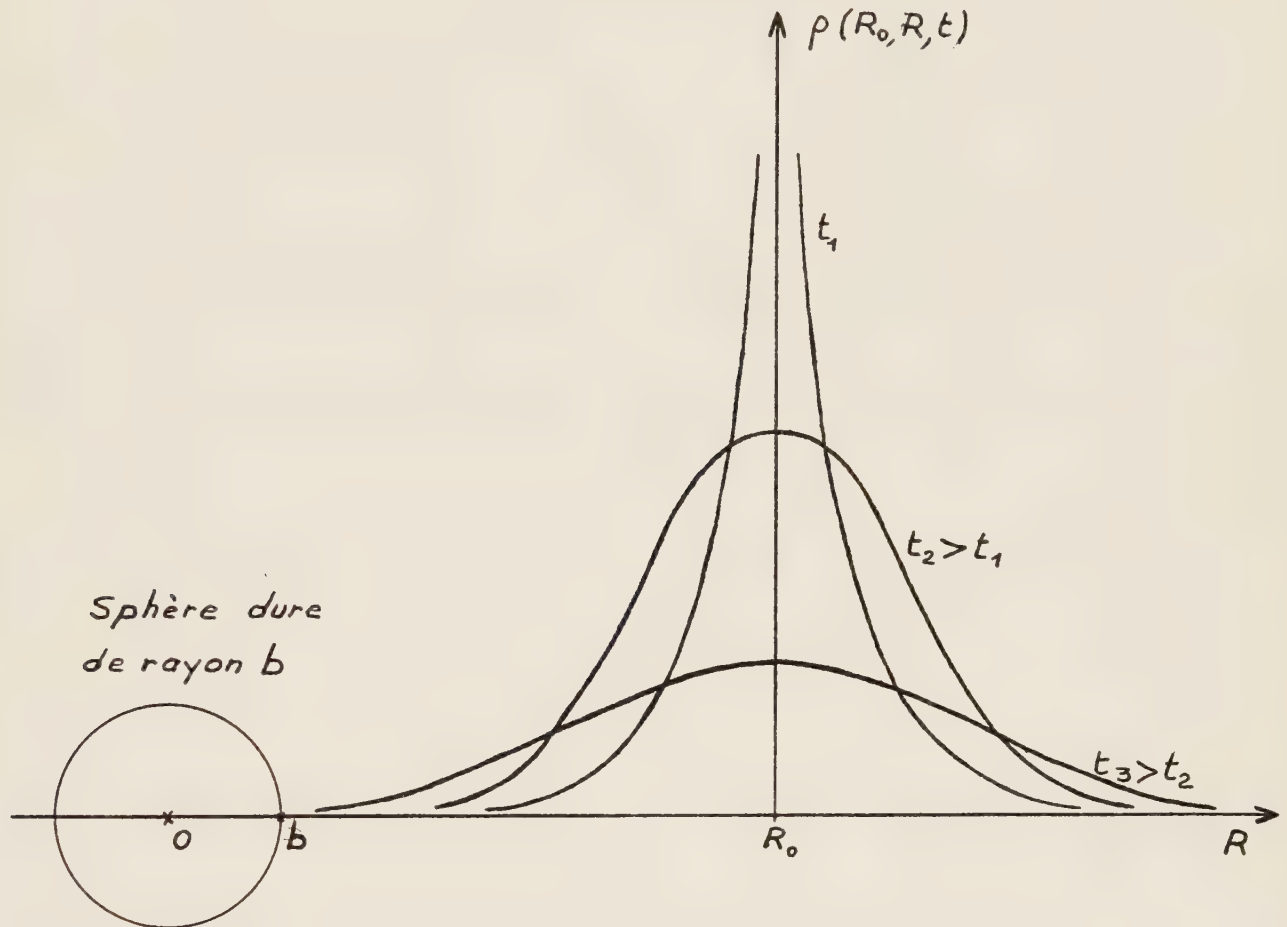


Figure 1-a

Dans ces conditions : $\langle \vec{R} - \vec{R}_0 \rangle$ premier moment de la distribution défini par :

$$(II-17) \quad \langle \vec{R} - \vec{R}_0 \rangle = \int (\vec{R} - \vec{R}_0) \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) d^3R$$

est nul, alors que le second moment : $\langle (\vec{R} - \vec{R}_0)^2 \rangle$ est de l'ordre de $D_a t$.

.../...

Lorsque R_0 se rapproche de la paroi dure (Figure 1-b) la distribution Gaussienne est de plus en plus tronquée .

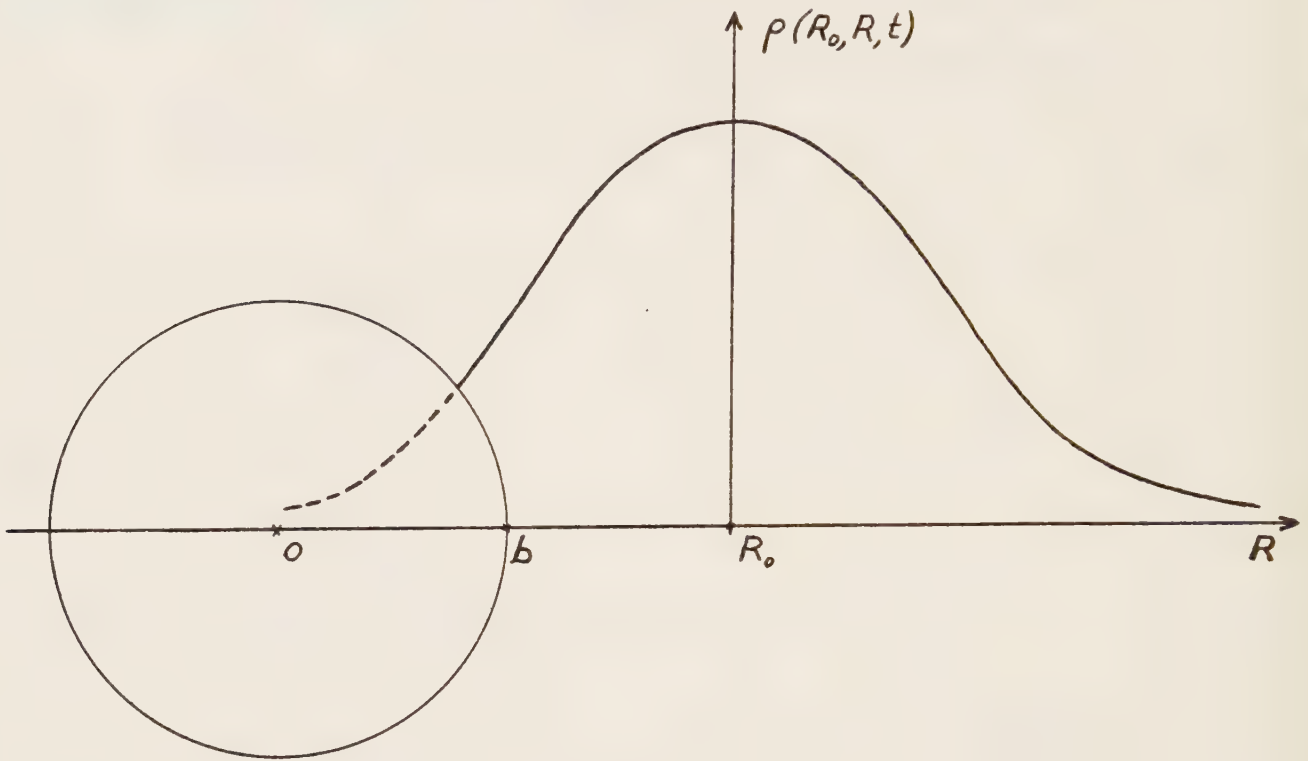


Figure 1-b

L'expression (II-6) n'est plus correcte et son défaut de normalisation augmente.

A la limite $|\vec{R}_0| = b$. Pour des temps courts tel. que $t \ll \tau_c$ ($\sqrt{Dt} \ll b$) la distribution de la composante $(\vec{R} - \vec{R}_0) \cdot \vec{n}$ normale à la sphère en R_0 est proche d'une 1/2 Gaussienne . Dans ces conditions, $\langle (\vec{R} - \vec{R}_0) \cdot \vec{n} \rangle = \langle \vec{R} \cdot \vec{n} \rangle - b$ est de l'ordre de $\sqrt{Dt}$.

On définit alors une couche critique au voisinage de la sphère dure dont l'épaisseur est de l'ordre de $\sqrt{Dt}$ pour laquelle $\langle \vec{R} \cdot \vec{n} \rangle - b$ est également de l'ordre de $\sqrt{Dt}$ (Figure 1-c)

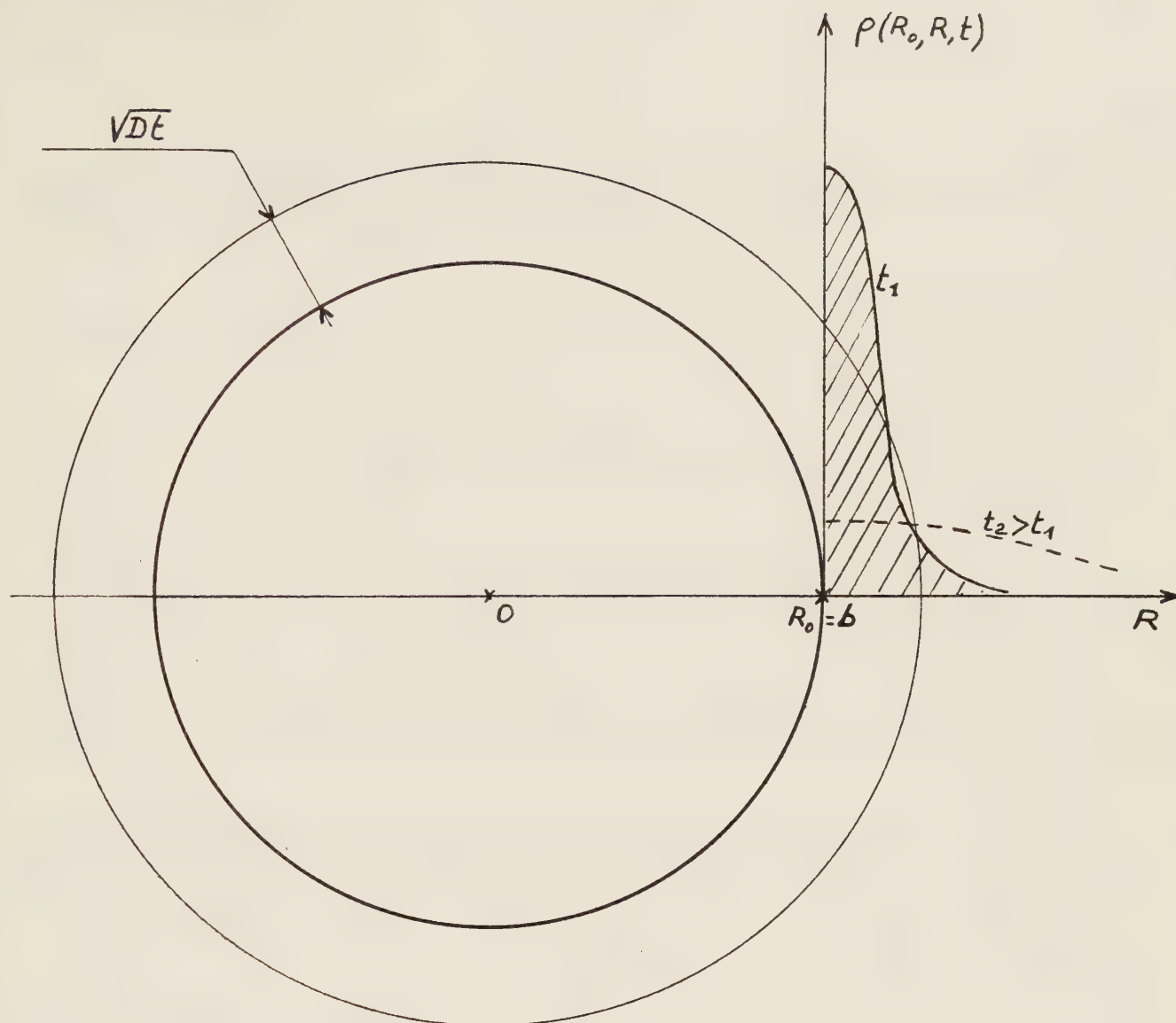


Figure 1-c

Le comportement de $\tilde{R}(\omega)$ pour les grandes valeurs de ω dépend de celui de $R(t)$ aux temps courts. Ainsi, la contribution essentielle à $R(t)$ provient dans l'intégrale (II-7), des points de la couche critique (voir Figure 1-c). Pour t petit, $b \gg \sqrt{Dt}$ donc R est proche de R_0 . On peut ainsi développer dans (II-7) $F^{(0)}(\vec{R})$ en série de $(\vec{R} - \vec{R}_0)$ on obtient alors :

$$R(t) = N \int F^{(0)}(\vec{R}_0) d^3 \vec{R}_0 \left(\int \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) \left[F^{(0)}(\vec{R}_0) + \right. \right.$$

(II-18)

$$\left. (\vec{R} - \vec{R}_0) \left\{ \vec{\nabla} F^{(0)}(\vec{R}) \right\}_{\vec{R}=\vec{R}_0} + \dots \right] d^3 \vec{R} \right)$$

.../...

soit :
$$R(t) \approx N \left(\int_b^\infty \frac{1}{R_0^6} \cdot R_0^2 dR_0 \right) - 3N \left(\int_b^{b+\sqrt{Dt}} \frac{1}{R_0^3} \sqrt{Dt} \frac{1}{R_0^4} R_0^2 dR_0 \right)$$

c'est-à-dire

$$(II-19) \quad R(t) \approx \frac{N}{3b^3} - 3N\sqrt{Dt} \frac{\sqrt{Dt}}{b^5} + \dots$$

D'après (II-19) la transformée de Laplace $\tilde{R}(\sigma)$ de $R(t)$ a donc pour les grandes valeurs de σ , un comportement :

$$(II-20) \quad \tilde{R}(\sigma) \approx \frac{N}{3b^3\sigma} - \frac{3ND}{b^5\sigma^2} + \dots$$

Etant donné que $R(t)$ est réelle et paire, sa transformée de Fourier est : $\tilde{R}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re}(\tilde{R}(\sigma=i\omega))$

$$(II-21) \quad \begin{matrix} \text{soit :} \\ (\omega\tau_c \gg 1) \end{matrix} \quad \tilde{R}(\omega) \approx \frac{3ND}{\pi b^5 \omega^2} + \dots$$

On aboutit par ce raisonnement très qualitatif à un comportement en ω^{-2} et non en $\omega^{-3/2}$ comme le prévoit la théorie classique pour $\omega\tau_c \gg 1$.

Nous allons reprendre le calcul de la densité spectrale en introduisant correctement les conditions aux limites.

3 - CALCUL DE LA PROBABILITE CONDITIONNELLE

Nous partons de l'équation de diffusion avec la même condition initiale $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, 0) = \delta(\vec{R} - \vec{R}_0)$ mais nous imposons la condition aux limites :

$$(II-22) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial \vec{R}} \right)_{R=b} = 0$$

.../...

Il est commode de prendre la transformée de Laplace par rapport au temps de $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t)$ définie par :

$$(II-23) \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = \int_0^{\infty} \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) e^{-\sigma t} dt \quad (\text{Re } \sigma > 0)$$

L'équation (II-4) devient alors :

$$(II-24) \quad \sigma \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) - \delta(\vec{R} - \vec{R}_0) = D \nabla^2 \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma)$$

Posons $k = \sqrt{\frac{\sigma}{D}}$ avec $|\arg k| < \frac{\pi}{4}$ (II-25)

$$(II-24) \text{ devient } \nabla^2 \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) - k^2 \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = -\frac{1}{D} \delta(\vec{R} - \vec{R}_0) \quad (II-26)$$

La fonction $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma)$ est visiblement de révolution autour de $\vec{R}_0$; on peut donc écrire un développement pour ρ de la forme :

$$(II-27) \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (\lambda_{\ell} i_{\ell}(kR) + \mu_{\ell} k_{\ell}(kR)) P_{\ell}(\cos \gamma)$$

i_{ℓ} et k_{ℓ} étant les fonctions de Bessel sphériques modifiées⁽⁹⁾

$$i_{\ell}(x) = x^{-1/2} I_{\ell+1/2}(x)$$

(II-28)

$$k_{\ell}(x) = x^{-1/2} K_{\ell+1/2}(x)$$

γ est l'angle que font les directions de $\vec{R}_0$ et $\vec{R}$.

Le point $\vec{R}_0$ étant une singularité, nous aurons deux développements selon que R est inférieur ou supérieur à R_0 .

* Pour $R < R_0$ on obtient, en tenant compte de la condition aux limites :

$$(II-29) \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell} \left(\frac{\partial k_{\ell}(kR_0)}{\partial (kR_0)} \cdot i_{\ell}(kR) - \frac{\partial i_{\ell}(kR_0)}{\partial (kR_0)} \cdot k_{\ell}(kR) \right) P_{\ell}(\cos \gamma) \dots / \dots$$

* Pour $R > R_0$, ρ doit tendre vers zéro quand $R \rightarrow \infty$.

Le développement (II-27) se limitera à :

$$(II-30) \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} B_{\ell} \, b_{\ell}(\ell R) \, P_{\ell}(\cos \sigma)$$

Pour obtenir les coefficients A_{ℓ} et B_{ℓ} introduits ci-dessus nous utiliserons deux propriétés du développement de la fonction $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma)$ en polynômes de Legendre⁽⁶⁾ :

(II-31)

$$\text{si l'on pose :} \quad \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) = \sum_{\ell=0}^{\infty} C_{\ell}(R_0, R) \, P_{\ell}(\cos \sigma)$$

- les coefficients $C_{\ell}(R_0, R)$ sont continus pour $R = R_0$

- les dérivées $C'_{\ell}(R_0, R)$ de ces coefficients subissent en R_0 une discontinuité donnée par :

$$(II-32) \quad C'_{\ell}(R_0, R_0 - \varepsilon) - C'_{\ell}(R_0, R_0 + \varepsilon) = \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \frac{2\ell+1}{4\pi R_0^2 D}$$

Ces deux conditions appliquées aux équations (II-29) et (II-30) donnent :

$$(II-33) \quad A_{\ell} (b'_{\ell}(\ell b) \, \ddot{b}_{\ell}(\ell R_0) - \ddot{b}_{\ell}(\ell b) \, b'_{\ell}(\ell R_0)) = B_{\ell} \, b_{\ell}(\ell R_0)$$

$$(II-34) \quad A_{\ell} (b'_{\ell}(\ell b) \, \dot{b}'_{\ell}(\ell R_0) - \dot{b}'_{\ell}(\ell b) \, b'_{\ell}(\ell R_0)) - B_{\ell} \, b'_{\ell}(\ell R_0) = \frac{2\ell+1}{4\pi R_0^2 D} b_{\ell}(\ell R_0)$$

On déduit :

$$(II-35) \quad A_{\ell} b'_{\ell}(\ell b) \left(\dot{b}_{\ell}(\ell R_0) b_{\ell}(\ell R_0) - \ddot{b}_{\ell}(\ell R_0) b'_{\ell}(\ell R_0) \right) = \frac{2\ell+1}{4\pi R_0^2 D} b_{\ell}(\ell R_0)$$

.../...

D'après (II-28) et en utilisant une propriété bien connue⁽⁹⁾ des solutions de l'équation de Bessel, on a :

$$(II-36) \quad i'_p(x) \frac{1}{x} - i_p(x) \frac{1}{x^2} = \frac{1}{x} \left[\frac{I'_p(x)}{p+\frac{1}{2}} - \frac{K'_p(x)}{p+\frac{1}{2}} \frac{I_p(x)}{p+\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{x^2}$$

d'où nous tirons :

$$(II-37) \quad A_p = \frac{(2p+1)}{4\pi D} \cdot \frac{i_p(\frac{1}{2}R_0)}{i'_p(\frac{1}{2}b)}$$

soit pour les coefficients C_ℓ introduits dans l'équation (II-31)

$$(II-38) \quad C_\ell(R_0, R) = \frac{(2\ell+1)}{4\pi D} \left[\frac{i_\ell(\frac{1}{2}R_0)}{i'_\ell(\frac{1}{2}b)} i'_\ell(\frac{1}{2}R) - \frac{i'_\ell(\frac{1}{2}b)}{i'_\ell(\frac{1}{2}b)} \frac{i_\ell(\frac{1}{2}R_0)}{i'_\ell(\frac{1}{2}b)} i_\ell(\frac{1}{2}R) \right]$$

pour $R < R_0$, et une expression analogue en permutant R et R_0 pour $R > R_0$.

4 - CALCUL DES DENSITES SPECTRALES

Nous déterminons directement les densités spectrales $\tilde{R}_\ell^{(q)}(\omega)$ pour ℓ quelconque (≥ 1). Il suffira ensuite de faire $\ell = 2$ pour obtenir celle qui nous intéresse ; nous la noterons $\tilde{R}_2^{(q)}(\omega)$.

L'équation (II-7)

$$\tilde{R}_\ell^{(q)}(t) = N \int \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, t) \vec{F}_\ell^{(q)}(\vec{R}_0) \vec{F}_\ell^{(q)*}(\vec{R}) d^3\vec{R}_0 d^3\vec{R}$$

a pour transformée de Laplace

$$(II-39) \quad \tilde{R}_\ell^{(q)}(\sigma) = N \int \rho(\vec{R}_0, \vec{R}, \sigma) \vec{F}_\ell^{(q)}(\vec{R}_0) \vec{F}_\ell^{(q)*}(\vec{R}) d^3\vec{R}_0 d^3\vec{R}$$

En séparant les parties angulaires et radiales, à partir de (II-31)

.../...

nous obtenons :

$$(II-40) \quad \tilde{R}_\ell^{(q)}(\sigma) = N \sum_{l_1=0}^{\infty} \left(\int_b^{\infty} R_0^{-l+1} dR_0 \int_b^{\infty} R^{-l+1} C_{l_1}(R_0, R) dR \right. \\ \left. \int Y_{\ell, q}(\Theta, \Phi) P_{l_1}(\cos \gamma) Y_{\ell, q}^*(\Theta, \Phi) d\Omega_0 d\Omega \right)$$

En utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques, la partie angulaire du second membre de l'équation ci-dessus vaut : $\frac{4\pi}{2l+1} \delta_{l, l_1}$ indépendant de l'indice q . Ainsi :

$$(II-41) \quad \tilde{R}_\ell(\sigma) = \frac{4\pi N}{2l+1} \int_b^{\infty} R_0^{-l+1} dR_0 \left(\int_b^{\infty} R^{-l+1} C_\ell(R_0, R) dR \right)$$

Cette intégrale se résout rigoureusement, on obtient en posant :

$$(II-42) \quad x = kb = \sqrt{\frac{\sigma}{D}} \cdot b$$

$$(II-43) \quad \tilde{R}_\ell^{(\sigma)} = \frac{N}{D} b^{-2l+3} x^{-2} \left[\frac{1}{2l-1} - \frac{l+1}{x^2} \left(1 + \frac{l+1}{x} \frac{K_{l+1/2}(x)}{K_{l-1/2}(x)} \right)^{-1} \right]$$

Lorsque $\nu = \ell + \frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$ entier), $K_\nu(x)$ est particulièrement simple :

$$(II-44) \quad K_\nu(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left[1 + \frac{4\nu^2 - 1}{1! 8x} + \frac{(4\nu^2 - 1)(4\nu^2 - 3^2)}{2! (8x)^2} + \dots \right]$$

Il s'ensuit que le rapport $\frac{K_{\ell+1/2}(x)}{K_{\ell-1/2}(x)}$ est une simple fraction rationnelle, il en est donc de même pour $\tilde{R}_\ell(\sigma)$.

Dans le cas particulier qui nous intéresse ($\ell = 2$)

$$(II-45) \quad \frac{K_{5/2}(x)}{K_{3/2}(x)} = \frac{x^2 + 3x + 3}{x(x+1)}$$

$$(II-46) \quad \tilde{R}_2(\sigma) = \frac{N}{D b} \frac{x + 4}{3(x^3 + 4x^2 + 9x + 9)}$$

d'où

$$\tilde{R}_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left(\tilde{R}_2(\sigma = i\omega) \right)$$

On pose comme précédemment $u = \sqrt{2\omega \tau_c} \quad ; \quad \tau_c = \frac{b^2}{D}$

On obtient alors l'expression remarquablement simple :

$$(II-47) \quad \tilde{R}_2(u) = \frac{N}{\pi D b} \cdot \frac{\frac{3}{2}u^2 + \frac{15}{2}u + 12}{u^6/8 + u^5 + 4u^4 + \frac{27}{2}u^3 + 8\frac{1}{2}u^2 + 81u + 81}$$

dont les limites sont :

$$* \quad u \ll 1$$

$$(II-48) \quad \tilde{R}_2(u) \simeq \frac{N}{\pi D b} \frac{4}{27} \left(1 - \frac{3}{8}u + \dots \right)$$

$$\text{soit} \quad \tilde{R}_2(0) = \frac{4N}{27\pi D b}$$

$$* \quad u \gg 1 \quad ; \quad \omega \tau_c \gg 1$$

$$(II-49) \quad \tilde{R}_2(u) \simeq \frac{12N}{\pi D b} u^{-4} \left(1 - \frac{3}{u} + \dots \right)$$

$$\text{soit} \quad \tilde{R}_2(\omega) \simeq \frac{3N}{\pi D b} \cdot \frac{1}{\omega^2 \tau_c^2} + \dots$$

On retrouve bien la loi en ω^{-2} du côté des fréquences élevées que nous avait laissé prévoir le raisonnement qualitatif du paragraphe précédent.

Signalons que ce comportement en ω^{-2} avait également été prévu par H.C. TORREY⁽¹⁰⁾ dans le cadre d'un modèle de marche au hasard discrète .

FIGURES 2

Variation des densités spectrales :

$$y(u) = \frac{\pi D b}{N} \tilde{R}(u) \quad (\text{théorie classique})$$

$$y_2(u) = \frac{\pi D b}{N} \tilde{R}_2(u) \quad (\text{théorie présentée dans ce chapitre})$$

en fonction de la variable réduite : $u = \sqrt{2\omega T_c}$

Figure 2-a : Coordonnées semi-logarithmiques

Figure 2-b : Coordonnées logarithmiques

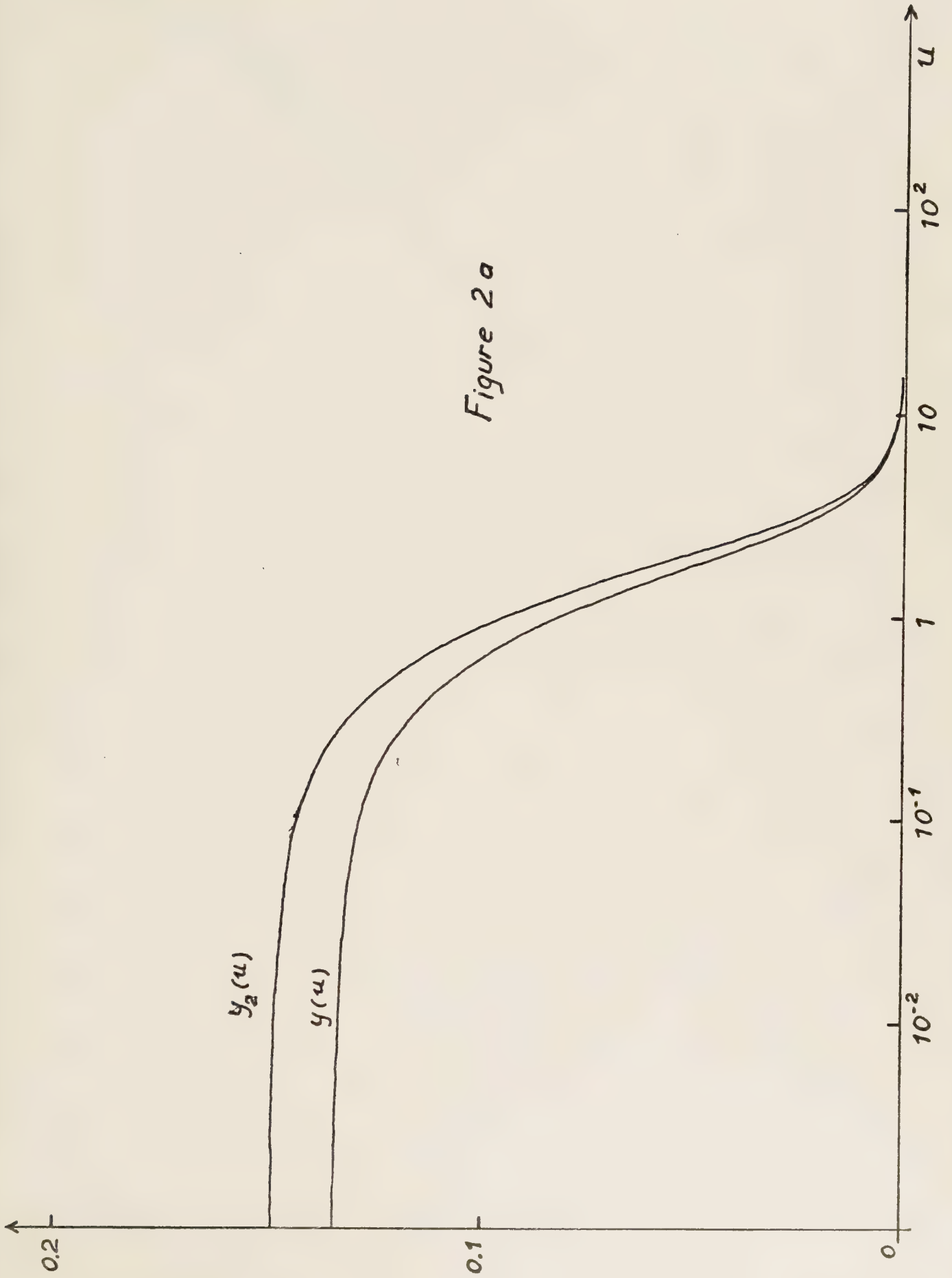


Figure 2a

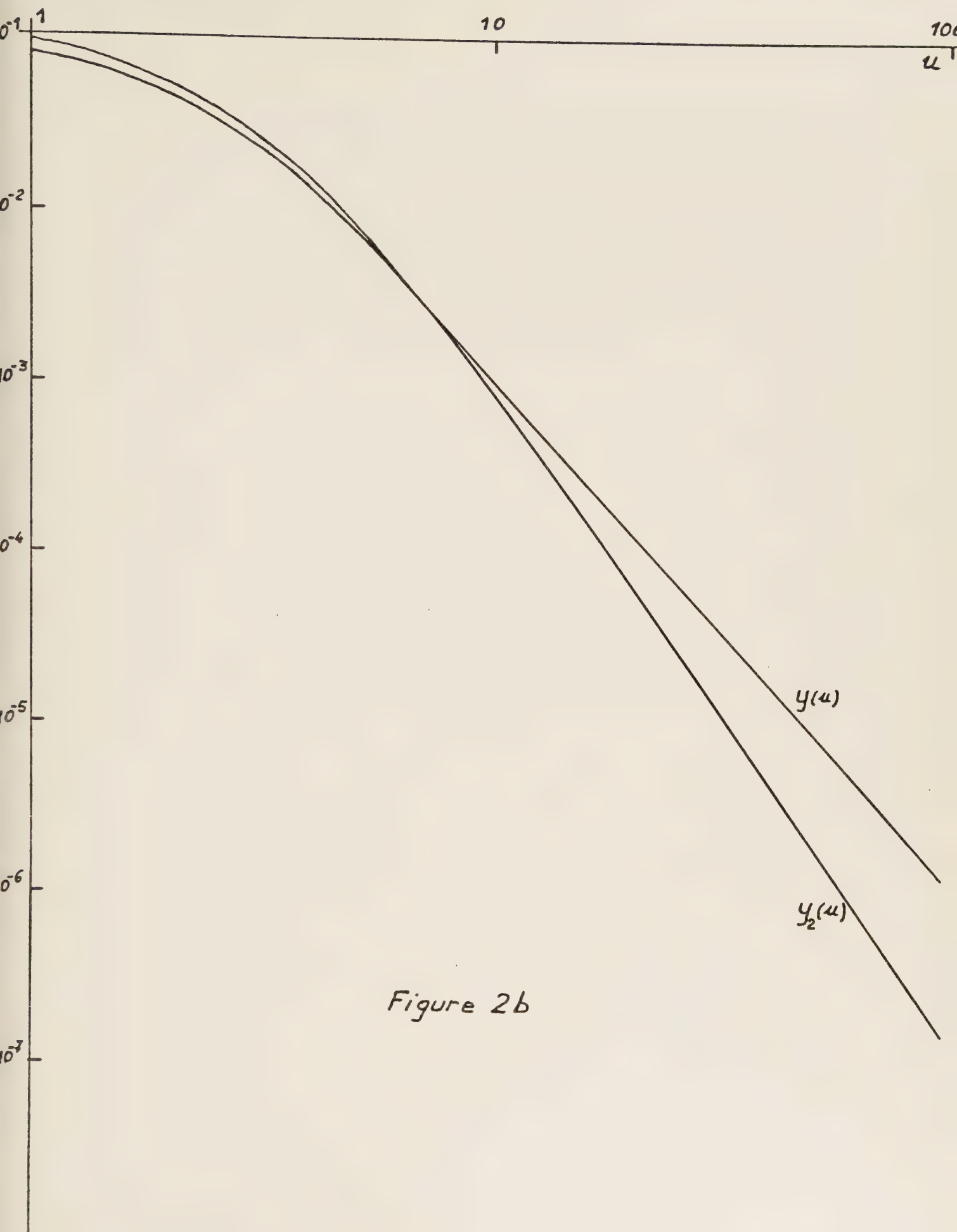


Figure 2b

Il est intéressant de comparer l'expression (II-13) de $\tilde{R}(\omega)$ obtenue par la théorie classique avec l'expression (II-47) de $\tilde{R}_2(\omega)$. Les deux fonctions sont représentées figures 2-a et 2-b. Nous voyons que pour $u = 0$ ($\omega = 0$) elles ne diffèrent que de 10% ; ceci n'est pas étonnant puisque la modification apportée ne doit intervenir que pour les grandes valeurs de ω . Pour les ω grands, on peut admettre à partir de $u \sim 10$ que les expressions asymptotiques (II-16 et II-49) sont correctes. Les deux fonctions diffèrent notablement (50%) pour $u \sim 15$ ($\omega\tau_c \sim 100$) .

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans les liquides diamagnétiques contenant des noyaux de spin $1/2$ comme les protons du benzène, les principales interactions sont d'origine dipolaire magnétique directe. Pour les mécanismes de relaxation qui en résultent, il y a lieu de distinguer :

- d'une part les interactions dipolaires à l'intérieur d'une même molécule (modulées par le mouvement de réorientation de la molécule) conduisant à des probabilités de transition intramoléculaire et à un temps de relaxation T_1 intra

- d'autre part, les interactions entre noyaux de molécules différentes (modulées par les mouvements de translation et de réorientation des molécules) conduisant à des probabilités de transition intermoléculaire et à un temps de relaxation T_1 inter .

Ces deux types d'interaction apportent une contribution indépendante à la probabilité totale de transition , c'est-à-dire que le temps de relaxation spin-réseau observé est donné par la relation :

$$(II-50) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\text{intra}}} + \frac{1}{T_{1\text{inter}}}$$

De nombreux travaux⁽¹¹⁾ ont été effectués sur le temps de relaxation T_1 des protons du benzène : sa variation en fonction de la température et son comportement sur des produits partiellement deutériés .

Des renseignements ont ainsi été obtenus sur les rayons équivalents des molécules, les temps de corrélation et les diverses contributions inter et intra. La deutériation sélective permet effectivement d'isoler assez proprement T_1 intra et T_1 inter . L'étude en fonction de la température permet ensuite d'obtenir la variation des temps de corrélation relatifs à la réorientation et à la translation en fonction de la température . Mais la valeur absolue de ces temps est très difficile à obtenir correctement car il reste une grande imprécision sur les rayons effectifs des molécules .

Il faut leur attribuer un ordre de grandeur à partir de modèles pour déduire, des seules mesures de T_1 , la valeur des temps de corrélation ou des coefficients de diffusion associés. L'ordre de grandeur de ces temps de corrélation est de 10^{-11} s ; pour des fréquences nucléaires de l'ordre de 100 MHz on aurait $\omega_I \tau_c \sim 6 \cdot 10^{-3}$; ainsi le comportement de toutes les densités spectrales intervenant dans l'expression de $\frac{1}{T_1}$ peut être assimilé à leur comportement à fréquence nulle. Il s'ensuit qu'une étude en fonction de la fréquence dans de tels systèmes n'apporterait aucune information supplémentaire.

Par contre si l'on introduit des impuretés paramagnétiques, il apparaît, dans l'expression de $\frac{1}{T_1}$ (cf. chapitre I), des densités spectrales à la fréquence Zeeman électronique, 660 fois plus grandes que la fréquence Zeeman nucléaire pour les protons, ainsi $\omega_S \tau_c$ devient de l'ordre de quelques unités. On peut alors s'attendre à une variation du temps de relaxation en fonction de la fréquence. On détermine ainsi directement le temps de corrélation et par la même, connaissant la valeur absolue de T_1 , le rayon moyen des molécules.

Le système étudié est une solution fortement diluée de diphényl-picryl-hydrazyl (d.p.p.h.)⁽²⁾ dans le benzène.

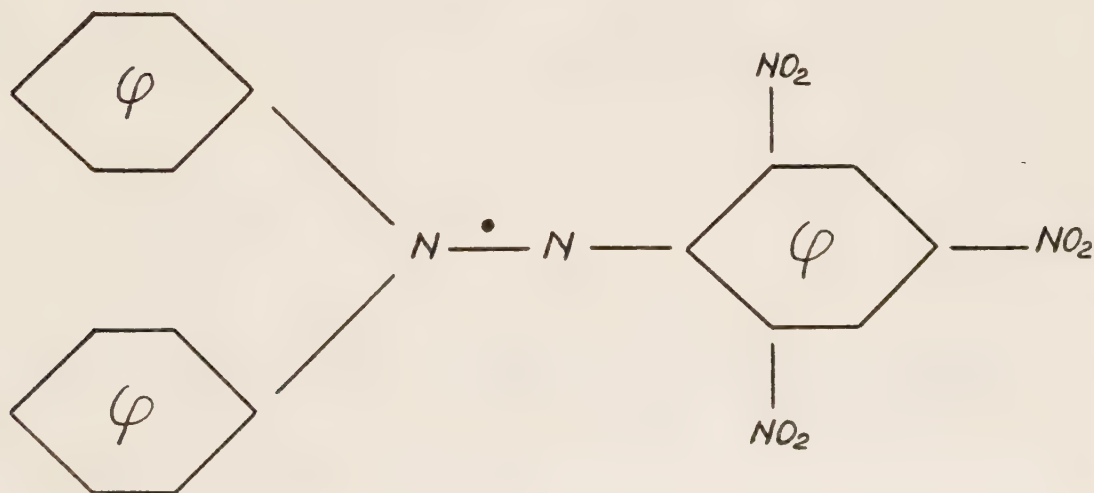


Figure 3

FIGURE 4

Variation du temps de relaxation spin-réseau T_1 des protons de benzène en fonction de la concentration en radicaux N .

○-○-○-○ : Echantillon désoxygéné

△-△-△-△ : Echantillon non désoxygéné

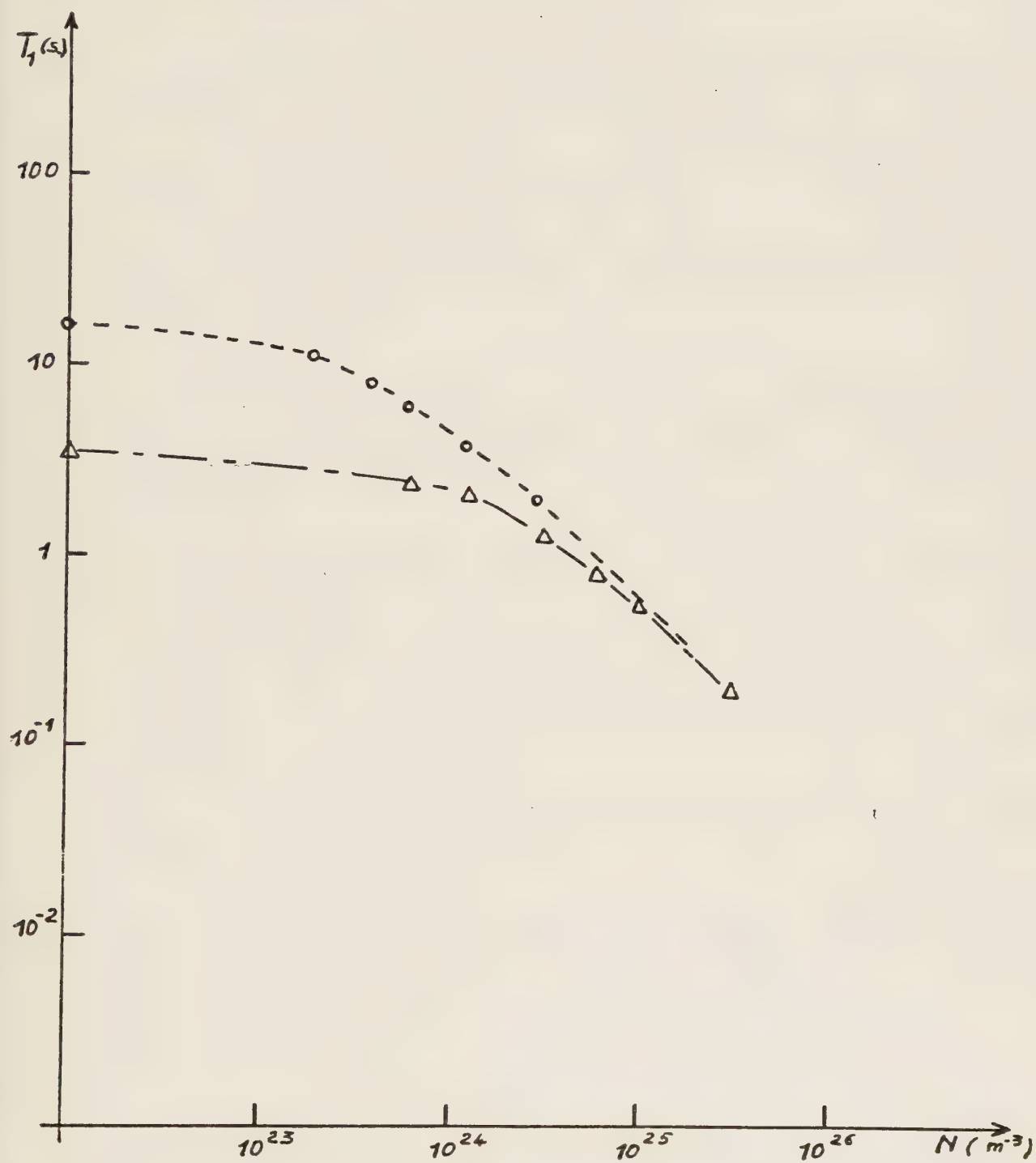


Figure 4

Le d.p.p.h. est un radical stable comportant un électron paramagnétique de spin $S = 1/2$ par molécule .

Les spins étudiés sont ceux des protons du benzène. Trois mécanismes de relaxation indépendants sont à considérer⁽⁴⁾ :

- les interactions intra et intermoléculaires entre spins nucléaires identiques I, dont nous venons de parler.

- les interactions intermoléculaires entre spins nucléaires I et spins électroniques S . Ces dernières apportent une contribution à $\frac{1}{T_1}$ donnée par l'équation (I -39).

Nous allons maintenant donner l'expression détaillée de $\frac{1}{T_1}$ compte tenu d'un certain nombre d'hypothèses correspondant au modèle étudié et aux conditions expérimentales .

*1) les interactions sont purement dipolaires (sans terme de contact)

*2) le milieu est peu visqueux .

*3) seules peuvent être considérées les interactions I - S

*4) les spins sont localisés au centre de sphères dures de rayons respectifs a_I et a_S .

*5) nous négligerons la pulsation de Larmor nucléaire ω_I devant la pulsation de Larmor électronique ω_S .

1) est justifié par le fait que la molécule d.p.p.h. est relativement grosse et que l'électron a une probabilité maximale de se trouver sur les azotes (Figure 3). Ainsi la probabilité de contact entre un spin nucléaire des protons du benzène et le spin électronique est négligeable .

2) correspond aux conditions expérimentales : la concentration est de l'ordre de une molécule de d.p.p.h. pour 1000 de benzène*. Cette concentration est cependant suffisamment importante pour que l'hypothèse 3) soit correcte. Nous donnons figure 4 la variation de T_1 en fonction de la concentration en radicaux .

* (Correspond à $N \approx 10^{25}$ molécules de d.p.p.h./m³ de solution) .../...

L'hypothèse 4) est plus discutable, notamment en ce qui concerne la position des protons du benzène qui sont nettement excentrés .

Moyennant toutes ces hypothèses, nous pouvons utiliser le modèle théorique de diffusion isotrope développé précédemment . On obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 s(s+1) \left(7 \tilde{R}_2(\omega_S) + 3 \tilde{R}_2(\omega_I) \right)$$

soit en assimilant $\tilde{R}(\omega_I)$ à $\tilde{R}(0)$,

$$(II-51) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{6\pi^2}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tilde{R}_2(0) \left(1 + \frac{7}{3} \cdot \frac{\tilde{R}_2(\omega_S)}{\tilde{R}_2(0)} \right)$$

en utilisant (II-48) :

$$(II-52) \quad \frac{1}{T_1} = K \left(1 + \frac{7}{3} \frac{\tilde{R}_2(\omega_S)}{\tilde{R}_2(0)} \right)$$

$$K = \frac{8\pi}{45} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \frac{N}{Db} = \frac{8\pi}{45} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \frac{N}{b^3} \tau_c$$

où

*N est la concentration en spins électroniques/cm³

$$N = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

*b est la distance minimum d'approche des molécules

$$b = a_I + a_S (\text{cm})$$

*D est le coefficient relatif de diffusion pour la translation des molécules de benzène par rapport aux molécules de d.p.p.h. . Il est relié au temps de corrélation τ_c par la relation :

$$D = \frac{b^2}{\tau_c}$$

* γ_I est le rapport gyromagnétique des protons

$$\gamma_I = 2,67 \cdot 10^4 \text{ U.C.G.S. (Gauss}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

.../...

* γ_S est le rapport gyromagnétique des électrons

$$\gamma_S = 1,76 \cdot 10^7 (\text{Gauss}^{-1} \text{s}^{-1}) \text{ U.C.G.S.}$$

$$*\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad h : \text{est la constante de Planck}$$

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s (U.C.G.S.)}$$

Les mesures de T_1 ont été effectuées au moyen d'un spectromètre Brüker en fonction de la fréquence Zeeman nucléaire ν_I , $\nu_I \in [3,5 \text{ MHz}, 60 \text{ MHz}]$ à température ambiante, sur des échantillons soigneusement désoxygénés, puis scellés sous vide.

Pour nous assurer que le coefficient K ne variait pas d'une mesure à l'autre, nous avons régulé la température ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Nous avons également contrôlé que N restait bien constant dans le temps, en reprenant les mêmes mesures à plusieurs semaines d'intervalle.

La précision des mesures a ainsi été évaluée à 2% dans le cas le plus défavorable (côté basses fréquences). Les résultats définitifs des mesures sont résumés dans le tableau ci-dessous.

ν_I (MHz)	3,80	5,012	6,31	7,94	10	12,59	15,85	19,95	25,12	31,62
T_1 (ms)	300 ± 4	330 ± 3	358 ± 2	385 ± 5	420 ± 1	453 ± 1	497 ± 3	513 ± 3	550 ± 4	575 ± 2
ν_I (MHz)	39,81	50,12	56,23	$T = 25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$						
T_1 (ms)	590 ± 2	615 ± 2	627 ± 2							

Les valeurs de τ_c et de K ont été obtenues en comparant la courbe théorique (II-52) aux résultats expérimentaux portés en coordonnées logarithmiques qui permet de s'affranchir des facteurs multiplicatifs.

Le meilleur accord est réalisé pour $u \sim 3,6$ soit $\omega_S \tau_c = 5$

.../...

$T_1(s)$

0.6

0.5

0.4

Figure 5

ν_I (MHz)

⁶⁹

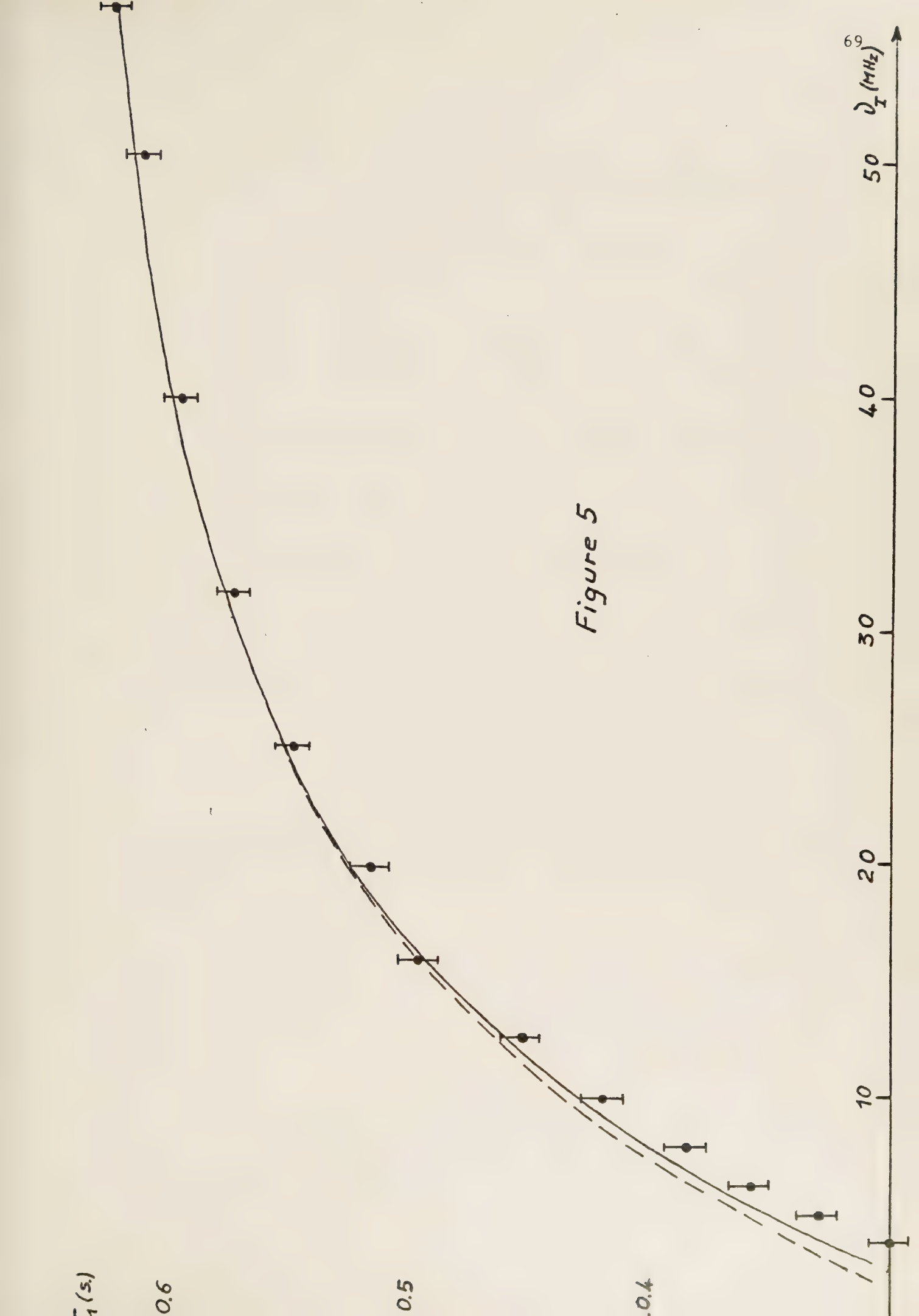
10

20

30

40

50



à $\nu_I = 14$ MHz . (Un calcul très grossier⁽¹⁾ nous avait donné $\omega_S \tau_c \sim 2$, ce qui est tout à fait satisfaisant compte tenu des incertitudes que l'on avait alors sur b et D .

Nous obtenons ainsi pour τ_c :

$$\tau_c = 86 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

On peut alors déterminer à partir de l'équation (II-47) le rapport

$$\frac{\tilde{R}_2(3,16)}{\tilde{R}_2(\nu)} = 0,17$$

Etant donné que $T_1 = 0,470$ s à 14 MHz, on déduit

$$\underline{\underline{K = 1,52 \text{ s}^{-1}}}$$

On peut ainsi calculer la distance minimum d'approche soit :

$$b = 2,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

L'ordre de grandeur est tout à fait satisfaisant. Mais il est vraisemblable que la faible valeur obtenue provient entre autres de l'excentricité⁽¹²⁾, les protons du benzène n'étant pas en réalité au centre d'une sphère .

Sur la figure 5 on peut comparer les variations expérimentales de T_1 avec la courbe théorique (II-52) en utilisant les densités spectrales obtenues par la théorie classique $\tilde{R}(\omega)$ et celles que nous avons calculées $\tilde{R}_2(\omega)$. Nous constatons que l'accord est tout à fait satisfaisant dans toute la gamme explorée .

Il n'est cependant pas possible de vérifier si la loi de variation est en ω^{-2} ou $\omega^{-3/2}$ puisque dans cette plage expérimentale l'écart entre les deux théories n'est que de quelques % .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GALLICE J., Thèse de 3ème cycle, Université de Clermont-Ferrand (1972)
- (2) BERTHET G., Thèse d'état, Université de Paris (1958)
- (3) ALIZON J., Thèse d'état, Université de Clermont-Ferrand (1974)
- (4) ALIZON J., BERTHET G., GALLICE J., C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. 274, 951 (1972)
- (5) ABRAGAM A., Les principes du magnétisme nucléaire (Presses Universitaires de France) (1961)
- (6) AYANT Y., BELORIZKY E., ALIZON J., GALLICE J., J. Phys. 36, 991 (1975)
- (7) CHANDRASEKHAR S., Selected papers on noise and stochastic processes (Ed. Nelson, Dover Publications) (1954)
- (8) HUBBARD P.S., Proc. R. Soc. 88, 13 (1966)
- (9) AYANT Y., BORG M., Fonctions spéciales (Dunod Université, Paris (1971)
- (10) TORREY H.C., Phys. Rev. 92, 962 (1953)
- (11) POWLES J.G., FIGGINS R., Mol. Phys. 10, 155 (1966)
 BONERA E., RIGAMONTI A., J. Chem. Phys. 42, 171 (1965)
 MULLER B.H., Phys. Rev. Lett. 22, 123 (1966)
- (12) AYANT Y., BELORIZKY E., FRIES P., ROSSET J., J. Phys., Mars (1977)

CHAPITRE

III

PROPRIETES PHYSIQUES DES SELS DU
TETRACYANOQUINODIMETHANE (TCNQ)

I - INTRODUCTION

La molécule de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (figure 1-a) est un excellent accepteur d'électron (A) ; par addition d'un électron sur la molécule, nous obtenons le radical libre $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ (Figure 1-b). Cet électron peut être fourni par des molécules ou atomes "donneurs d'électrons" (D) (molécules organiques ou atomes métalliques). La réaction $\text{D} + \text{A}$ conduit à un "complexe de transfert de charge", généralement stable, par transfert d'un électron de D vers A. Suivant la nature de D ou le mode de préparation, on obtient des sels simples de stœchiométrie 1÷1 ou des sels complexes de stœchiométrie différente par exemple $\text{D}^+ \text{A}^{\cdot -}$. Nous ne nous intéressons ici qu'aux sels simples. On peut alors représenter le complexe formé par la formule $\text{D}^{+\delta} \text{A}^{-\delta}$ avec $\delta < 1$ pour un transfert partiel et $\delta = 1$ pour un transfert complet.

Le cation peut être paramagnétique ou non. Le cation du tétrathiofulvalène (TTF) est paramagnétique, les cations alcalins (type K^+) ne le sont pas. L'anion est toujours radicalaire. Un très grand nombre de sels ont été synthétisés ces dix dernières années. Nous présentons dans ce chapitre quelques propriétés physiques concernant :

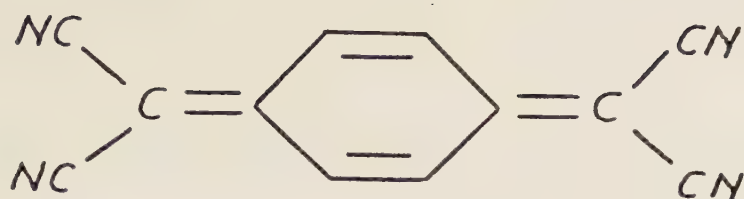
* Les sels alcalins du TCNQ que nous avons étudiés ;
 K-TCNQ ; Rb(I)(II)-TCNQ .

* Puis à titre de comparaison, deux sels de TCNQ à cation organique ; $\text{TCNQ-N-méthyl-phenazinium (NMP)}$ et le TTF-TCNQ (Figure 1-c)

Les propriétés tant électriques que magnétiques proviennent du comportement de l'électron non apparié résultant du transfert de charge. Elles dépendent fortement de la configuration.

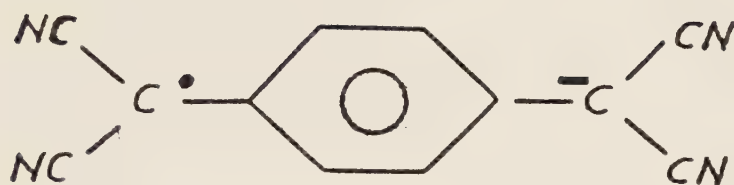
On peut classer les différents sels d'après leurs propriétés structurales⁽¹⁾, électriques⁽²⁾ ou magnétiques. Une analyse générale est présentée dans les articles de synthèse de J.J. ANDRE et Col.⁽³⁾, Z.G. SOOS⁽⁴⁾ et I.F. SCHEGOLEV⁽⁵⁾.

.../....



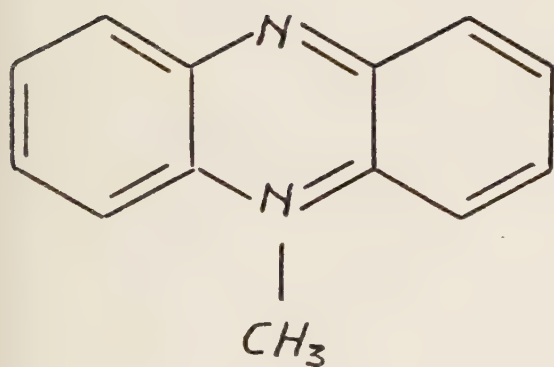
TCNQ

Figure 1-a

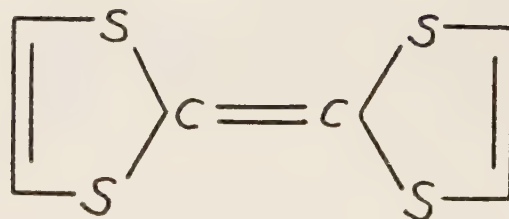


TCNQ^{•-}

Figure 1-b



NMP



TTF

Figure 1-c

La cristallisation en chaîne des sels étudiés confère à ces matériaux des propriétés physiques fortement anisotropes ($10^4:1$) . Ce caractère unidimensionnel permet des développements théoriques importants.

II - PREPARATION

1 - PREPARATION DU TCNQ

Nous décrivons ici la méthode de ACKER et HERTLER⁽⁶⁾ .

La condensation du malononitrile $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ avec la 1,4 cyclohexanedione $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, en présence de β alanine comme catalyseur, conduit au 1,4 bis-(dicyanométhylène)cyclohexane . La deshydrogénation de ce dernier, produit par l'action du brome et de la pyridine, donne directement le TCNQ (Figure 2). Celui-ci est purifié par plusieurs recristallisations dans l'acétonitrile . Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux brillants jaune orangé .

2 - PREPARATION DES SELS ALCALINS DE TCNQ

On effectue la réaction D + A par addition d'une solution de TCNQ dans l'acétonitrile à une solution de l'iodure alcalin correspondant également dans l'acétonitrile⁽⁷⁾ . Le sel obtenu se présente généralement sous forme d'aiguilles pourpres de quelques millimètres pour la plus grande dimension.

Nous avons obtenu dans le cas du K-TCNQ de meilleurs résultats (pureté) en utilisant une solution de iodure de potassium dans l'eau .

FIGURE 2

Préparation du TCNQ ; Méthode de ACKER et HERTLER ⁽⁶⁾

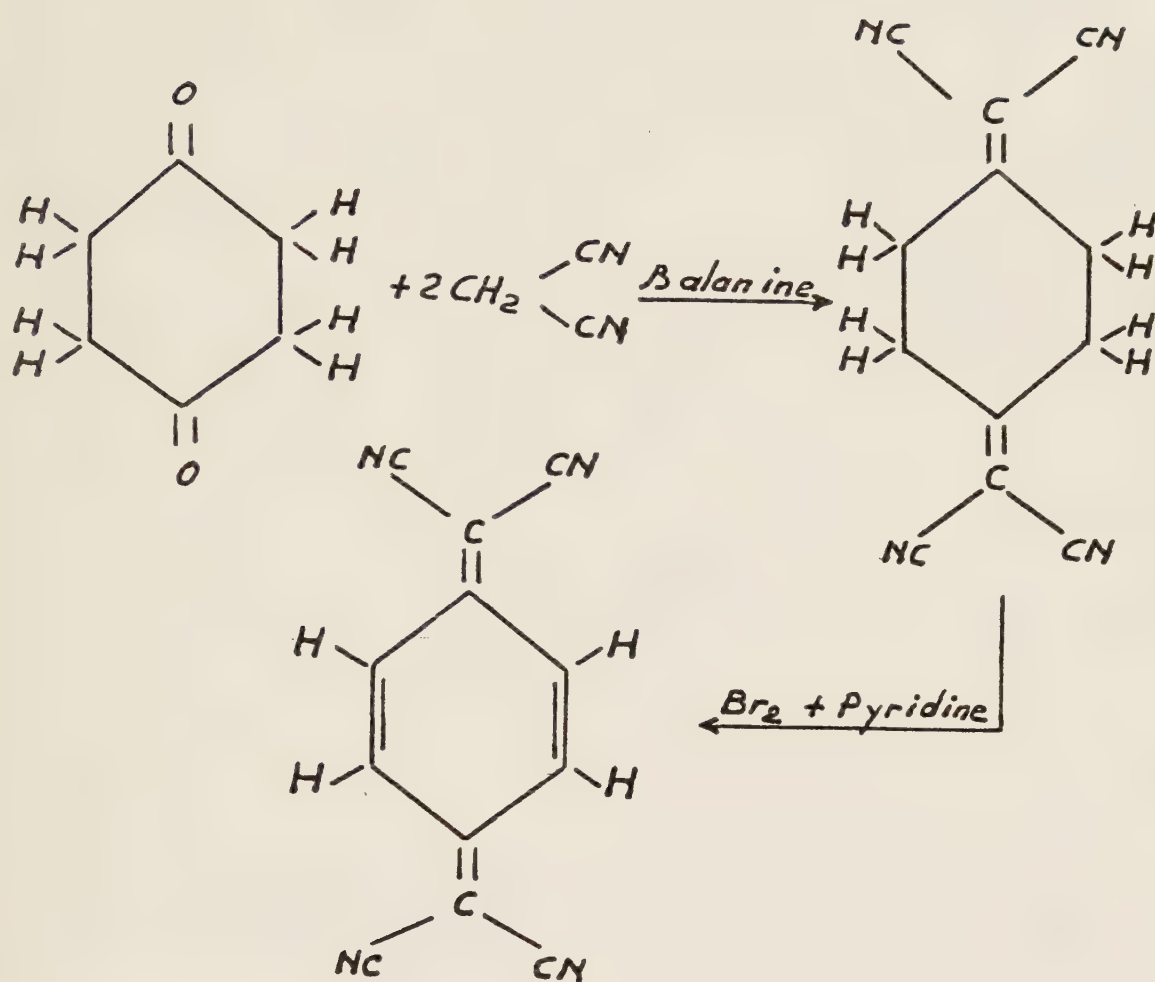


Figure 2

FIGURES 3 et 4

Structure cristalline dans différents plans de projection
 pour $\text{Rb}^+ \text{TCNQ}^- (\text{I})^{(10)}$ - $\text{Rb}^+ \text{TCNQ}^- (\text{II})^{(11)}$ - $\text{K}^+ \text{TCNQ}^- (9)$
 $\text{TTF}^{+1/2} \text{TCNQ}^{-1/2} (12)$ - $\text{NMP}^+ \text{TCNQ}^- (1)$

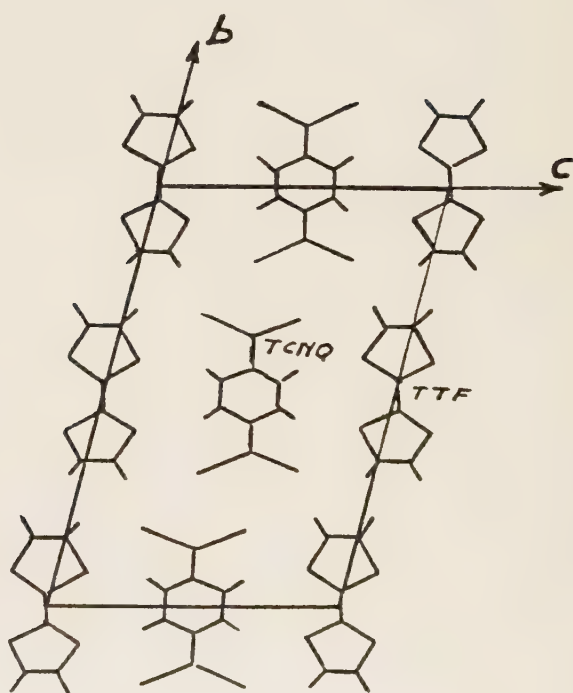
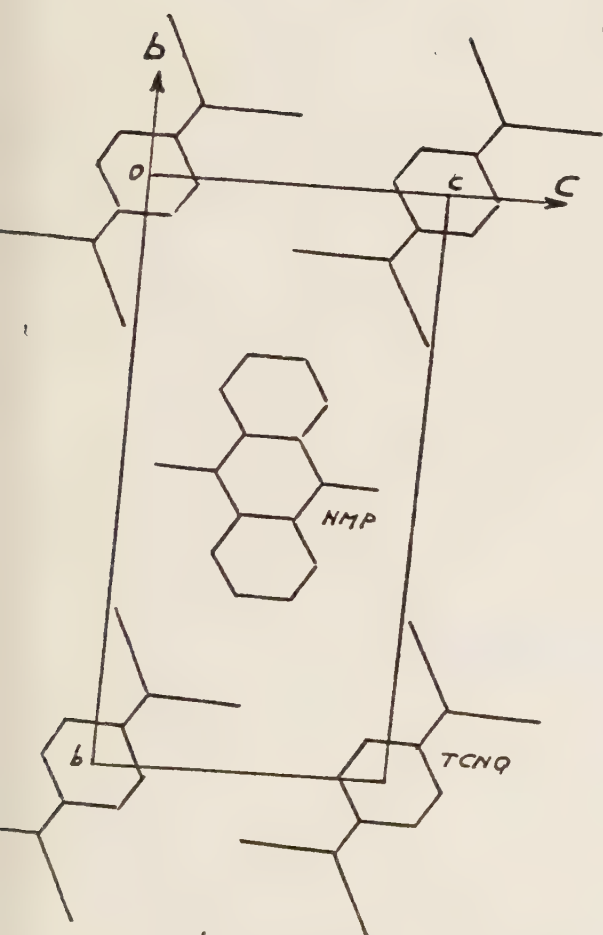
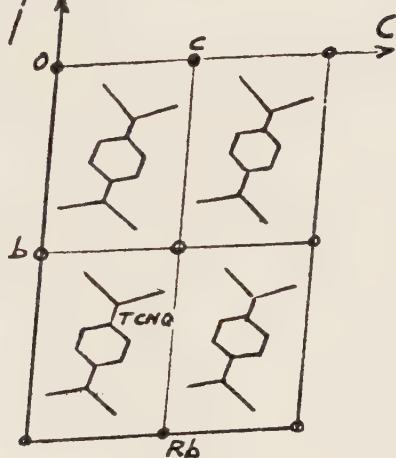
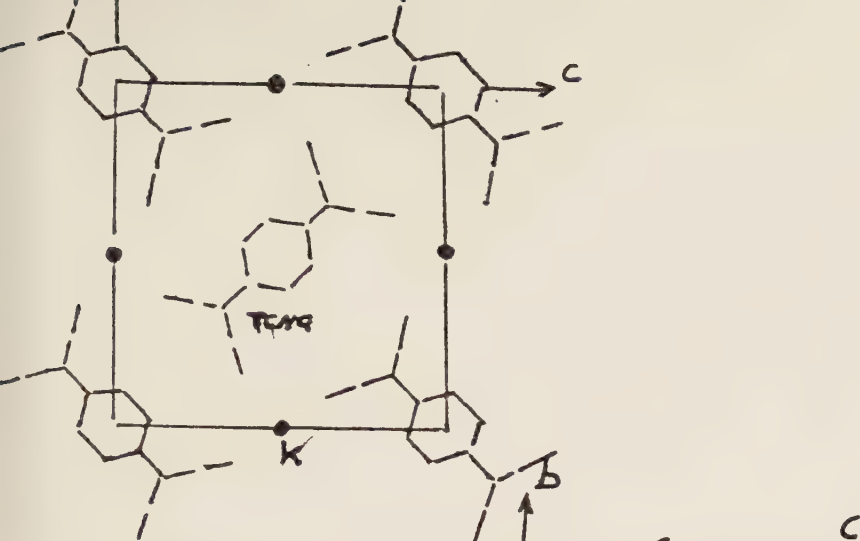
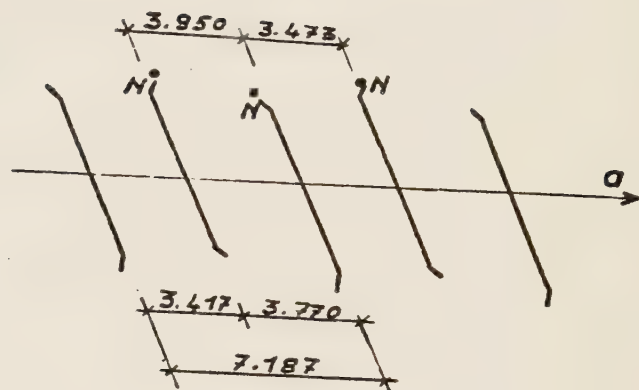
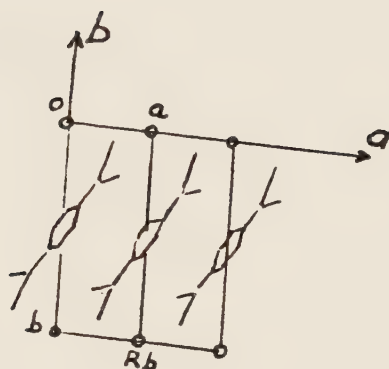


Figure 3



$Rb^+ TCNQ^- (I)$



$Rb^+ TCNQ^- (II)$

$NMP^+ TCNQ^-$

Figure 4

Complexe	Symétrie	Groupe	Paramètres de la maille en Å			Empilement dans les chaînes	Températures correspondant aux données cristal.	Remarques	références
			a	b	c				
$K^+ TCNQ^-$	Monoclinique	$P2_1/n$	7,10	17,88	17,80	Alterné		Transition de phase $T_p = 395 \text{ K}$	(9)
$Rb^+ TCNQ^-$ (I)	Monoclinique	$P2_1/c$	7,187	13,081	12,347	Alterné	113 K	Transition de phase $T_p = 381 \text{ K}$	(10)
$Rb^+ TCNQ^-$ (II)	Triclinique	P1	3,390	9,914	7,196	Régulier	Ambiante	Transition de phase $T_p = 230 \text{ K}$	(11)
$NMP^+ TCNQ^-$	Triclinique	$P\bar{1}$	3,868	15,73	7,18	Régulier			(1)
$TTF^{1/2+} TCNQ^{1/2-}$	Monoclinique	$P2_1/c$	3,819	18,468	12,298	Régulier			(12)

TABLEAU I

III - STRUCTURE

Nous avons choisi $\vec{a}$ comme axe des chaînes,
 $(\vec{b}, \vec{c})$ comme axes perpendiculaires aux chaînes .

Les données cristallographiques nous paraissant les plus importantes sont regroupées dans le tableau I, illustrées par les figures 3 et 4 .

Le transfert de charge est pratiquement complet pour les sels alcalins et le NMP-TCNQ . Il est voisin de $\frac{1}{2}$ pour TTF-TCNQ⁽⁸⁾ .

Une première classification peut être faite à partir de ces données. Nos échantillons appartiennent à trois familles introduites par Z.G. SOOS⁽⁴⁾ :

S.S.R. Segrated - Simple - Regular $\left\{ \begin{array}{l} \text{NMP-TCNQ} \\ \text{Rb(II)-TCNQ} \end{array} \right.$

S.S.A. Segrated - Simple - Alternated $\left\{ \begin{array}{l} \text{K-TCNQ} \\ \text{Rb(I)-TCNQ} \end{array} \right.$

S.C.R. Segrated - Complex - Alternated TTF-TCNQ

- Dans les matériaux S.S.R. le cristal est formé de chaînes de donneurs séparées par des chaînes d'accepteurs, le transfert est complet ($\delta = 1$), l'empilement des molécules le long des chaînes est régulier .

- Dans les matériaux S.S.A. , les distances intermoléculaires dans les chaînes ne sont pas régulières mais alternées (dimères, trimères etc...)

- Enfin pour les matériaux S.C.R. le transfert n'est pas complet ($\delta < 1$) .

.../...

IV - CONDUCTIVITE

W.J. SIEMONS⁽²⁾ a classé d'un point de vue conductivité les sels de TCNQ en trois familles :

- a) sels de conductivité élevée $\sigma \geq 10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- b) sels de conductivité moyenne $\sigma < 10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- c) sels de faible conductivité (isolants)

(NMP et TTF-TCNQ) appartiennent à la famille a ; (Rb et K-TCNQ) appartiennent à la famille b .

1 - SELS DE CONDUCTIVITE ELEVEE

Il est très difficile de donner une valeur pour la conductivité, celle-ci variant considérablement d'un échantillon à l'autre . A température ambiante et sur des monocristaux, on relève : $200\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \leq \sigma_{(300\text{K})} \leq 2000\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour TTF-TCNQ^(13,14) ; $100\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \leq \sigma_{(300\text{K})} \leq 400\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour NMP-TCNQ^(15,16) .

Les variations de σ en fonction de la température montrent l'existence d'une transition métal-isolant aux environs de 58 K pour TTF-TCNQ et de 200 K pour NMP-TCNQ (Figure 5) .

Pour TTF-TCNQ il s'agit en fait d'un pic de conductivité à 58 K ; la conductivité atteint alors une valeur de $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ comparable à la conductivité du cuivre à température ambiante ($6 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) .

Il est important de préciser que dans cette zone de transition la conductivité varie suivant le nombre de cycles (Figure 6-a) et l'orientation (Figure 6-b) . Il semble admis actuellement qu'il y ait en fait deux températures de transition à 37 K et 58 K ; ces deux transitions correspondent à un comportement différent des chaînes TTF et des chaînes TCNQ .

Pour NMP-TCNQ aucune anomalie n'apparaît au voisinage de la transition métal-isolant . Au-dessous de 150 K la conductivité suit approxima-

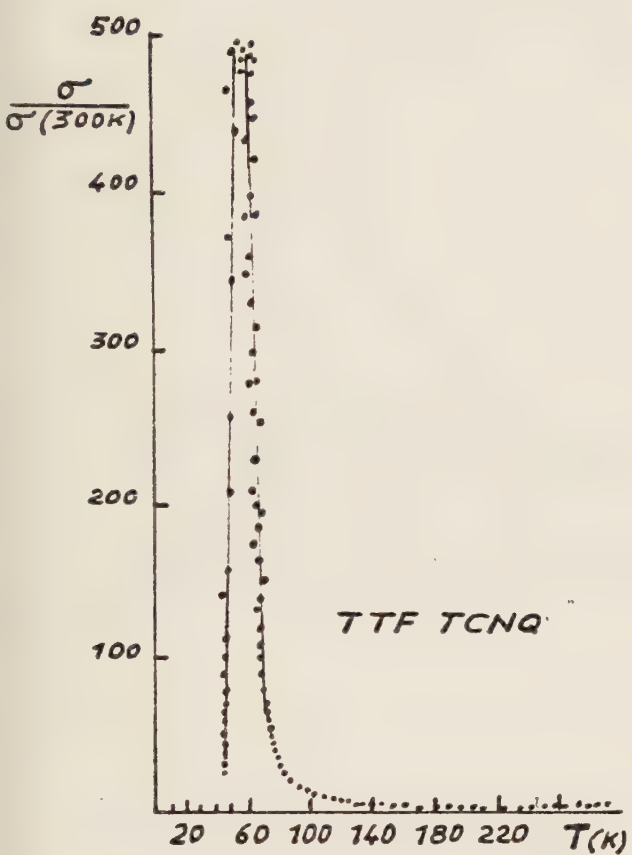
.../...

FIGURES 5

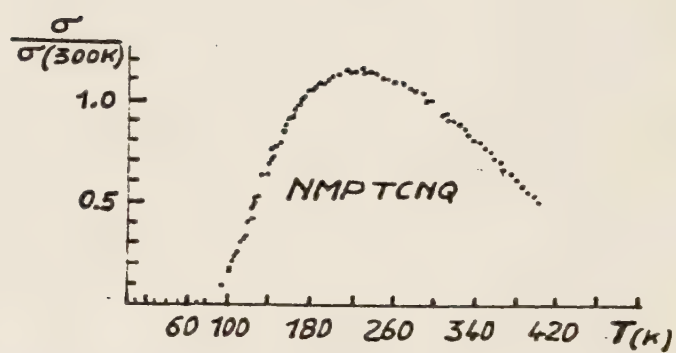
Variation de la conductivité normalisée à sa valeur à 300 K sur monocristaux, en fonction de la température . Pour :

Figure 5-a : TTF-TCNQ d'après (13)

Figure 5-b : NMP-TCNQ d'après (15)



5-a



5-b

Figure 5

FIGURES 6

Figure 6-a : Variation de la conductivité en fonction de la température pour TTF-TCNQ d'après⁽¹⁴⁾

Sur monocristal et après plusieurs cycles de passage
(0 : premier, . : quatrième, + : sixième, D : huitième)
le long de l'axe des chaînes .

Sur un échantillon polycristallin (----)

Figure 6-b : Anisotropie de conductivité en fonction de la température sur un monocristal de TTF-TCNQ d'après⁽¹⁴⁾

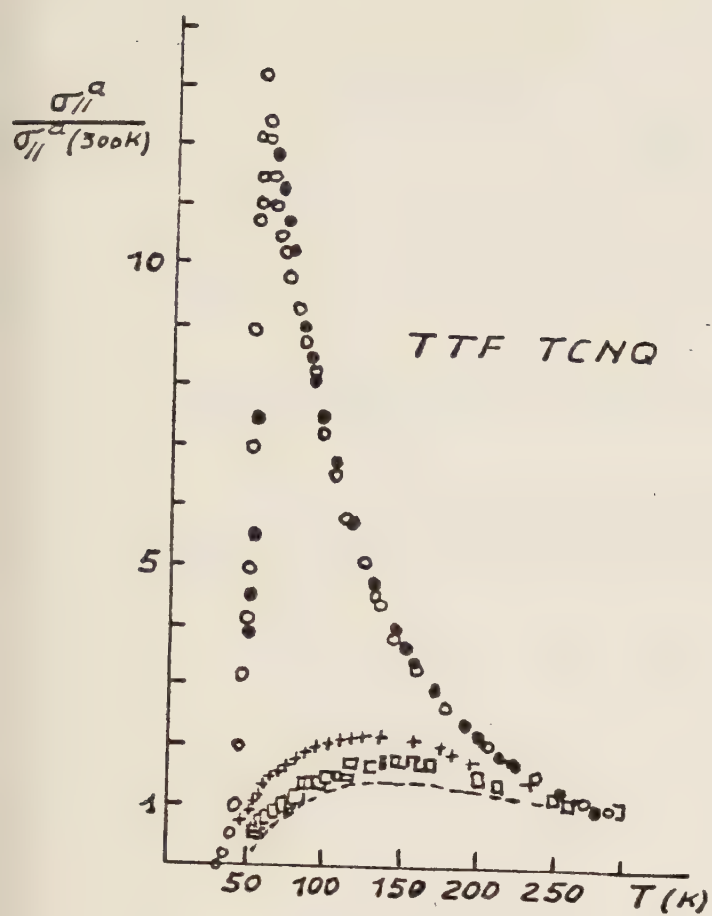


Figure 6-a

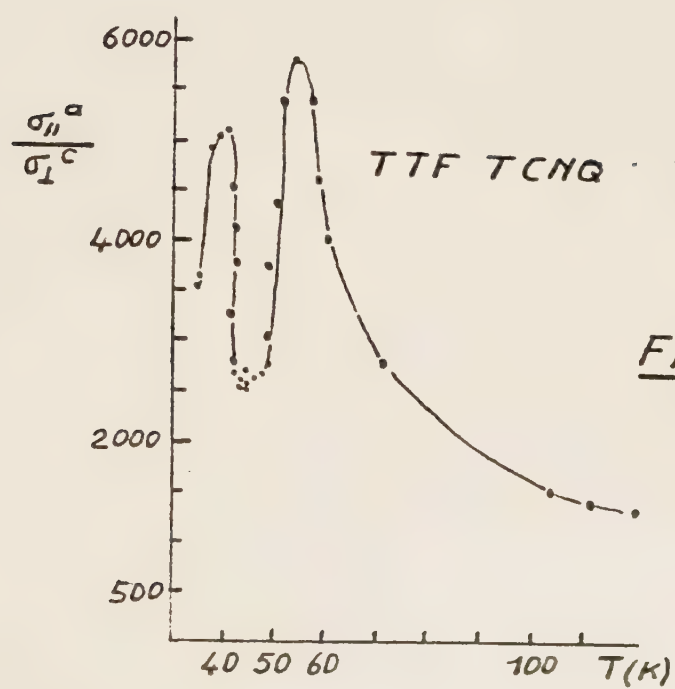


Figure 6-b

tivement une loi exponentielle⁽¹⁵⁾ .

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta/kT} \quad \Delta \approx 0,037 \text{ e.v. (la bande interdite est égale à } 2 \Delta \text{ environ)}$$

ce qui correspond à une activation faible .

2 - SELS DE CONDUCTIVITE INTERMEDIAIRE

Pour ces sels la conductivité suit généralement la loi exponentielle caractéristique d'un semi-conducteur .

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta/kT}$$

avec une énergie d'activation de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt

Les valeurs de la conductivité à température ambiante et sur monocristaux sont respectivement :

$$\sigma_{(300 \text{ K})} \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad \text{Rb(II)-TCNQ}^{(17,18)}$$

$$\sigma_{(300 \text{ K})} \approx 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad \text{K-TCNQ}^{(17,19)}$$

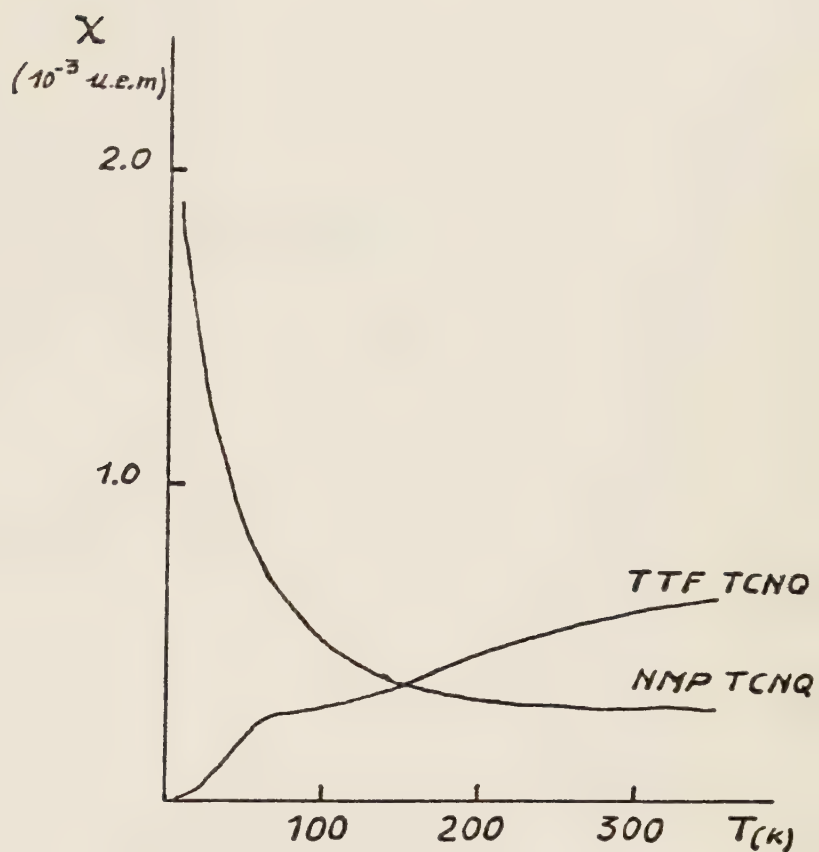
$$\sigma_{(300 \text{ K})} \approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad \text{Rb(I)-TCNQ}^{(17,18)}$$

FIGURES 7

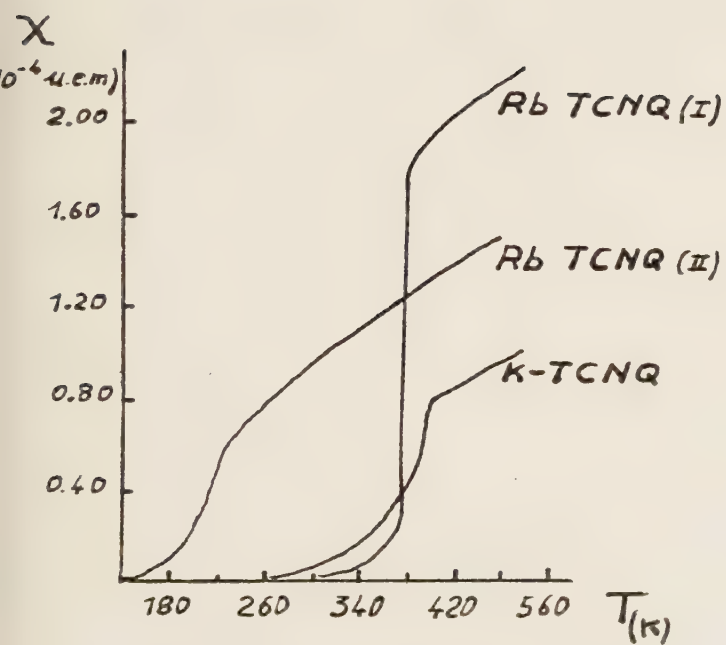
Variation en fonction de la température de la susceptibilité magnétique molaire .

Figure 7-a : Complexes de conductivité élevée TTF-TCNQ^(20-a)
NMP-TCNQ^(20-b)

Figure 7-b : Complexes de conductivité intermédiaire
Rb-TCNQ(I) et (II) - K-TCNQ⁽²¹⁾



7-a



7-b

Figure 7

FIGURES 8

Variation en fonction de la température des susceptibilités locales des chaînes TCNQ et TTF .

Figure 8-a : A partir des variations en fonction de la température du facteur de décomposition spectroscopique(g)⁽²²⁾

Figure 8-b : A partir des variations en fonction de la température du Knight Shift du C^{13} (Susceptibilité statique)⁽²³⁾

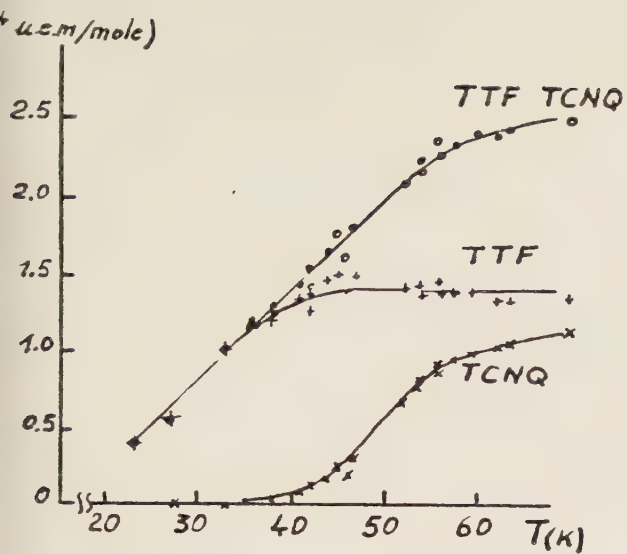


Figure 8-a

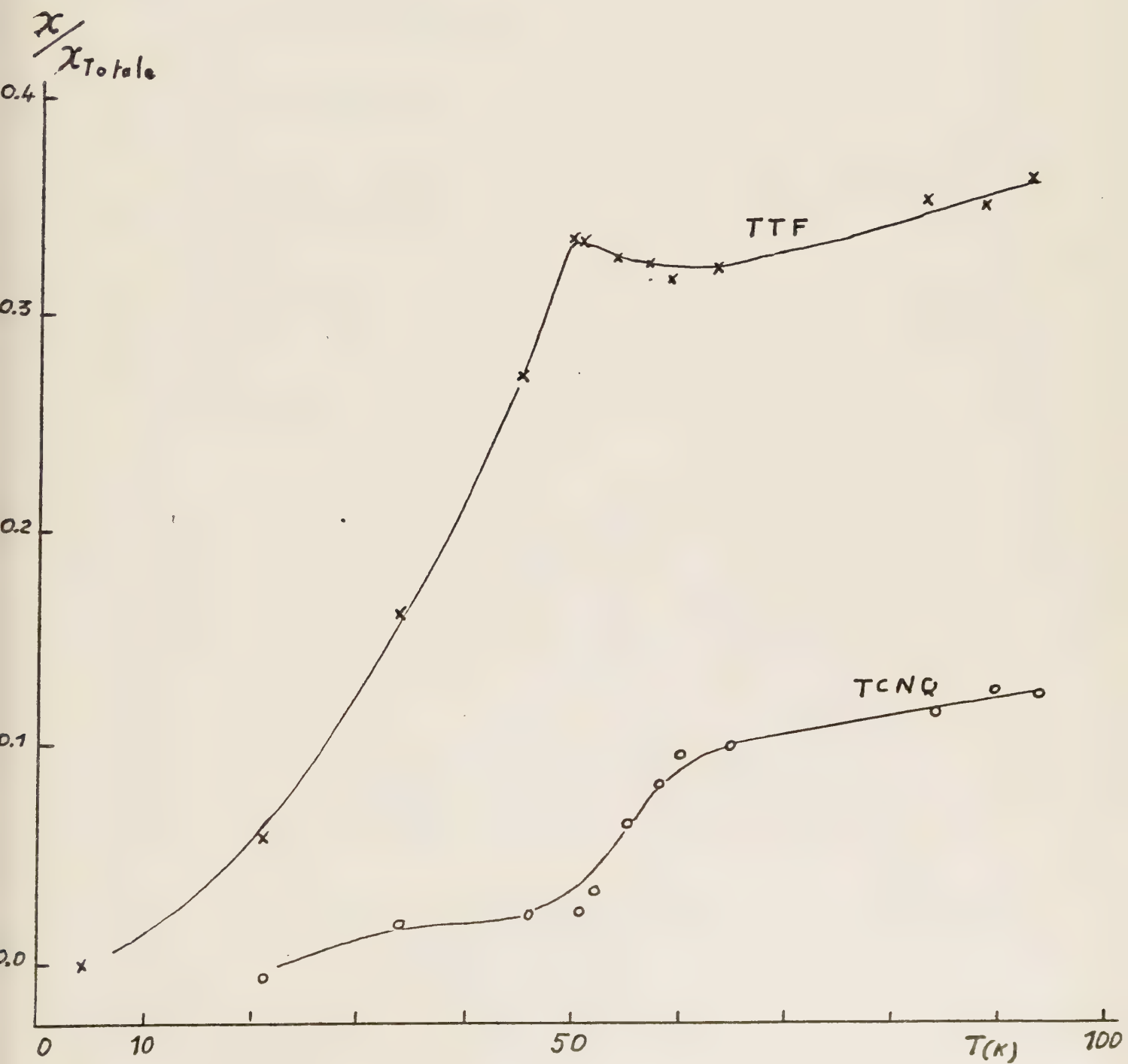


Figure 8-b

V - SUSCEPTIBILITE

La figure 7 représente les variations de la susceptibilité molaire, en fonction de la température pour les différents composés. Nous nous bornons dans ce paragraphe à un commentaire des différentes courbes.

1 - COMPOSES DE FORTE CONDUCTIVITE

a) NMP-TCNQ⁽¹⁶⁾; (20-b)

Au-dessus de 200 K on retrouve le comportement métallique, la susceptibilité suit approximativement la loi de PAULI ($\chi = \text{cte}$).

Au-dessous de 200 K, la susceptibilité suit une loi de type CURIE-WEISS $\chi = \frac{C}{T + \Theta}$ avec $\Theta \approx 60$ K caractéristique d'un état antiferromagnétique.

b) TTF-TCNQ^(20-a)

Dans la zone de températures correspondant à un comportement métallique, la susceptibilité ne suit pas une loi de Pauli mais diminue assez lentement ($\sim$ facteur 2) avec la température. L'explication qualitative actuellement admise est l'existence simultanée d'effets ld et d'interaction électron-électron. Mais aucune interprétation quantitative n'a été portée à notre connaissance. Ceci montre l'intérêt nouveau accordé à ces complexes. Il est important de souligner que dans le cas du TTF-TCNQ les chaînes du donneur et de l'accepteur sont paramagnétiques, ainsi la susceptibilité mesurée est approximativement la somme des susceptibilités locales des chaînes TCNQ (χ_Q) et des chaînes TTF (χ_F).

Y. TOMKIEWICZ⁽²²⁾ fut la première à montrer que le comportement de χ_Q était différent de celui de χ_F notamment dans le domaine des basses températures. Ses résultats ont été obtenus à partir des variations du

.../...

FIGURE 9

Variation en fonction de l'inverse de la température du produit $X.T$ (en unité arbitraire) pour les sels que nous avons étudiés .

K-TCNQ(I) Préparation du sel à partir d'une solution de iodure de potassium dans l'eau .

K-TCNQ(II) Préparation du sel à partir d'une solution de iodure de potassium dans l'acétonitrile.

Rb-TCNQ(II)

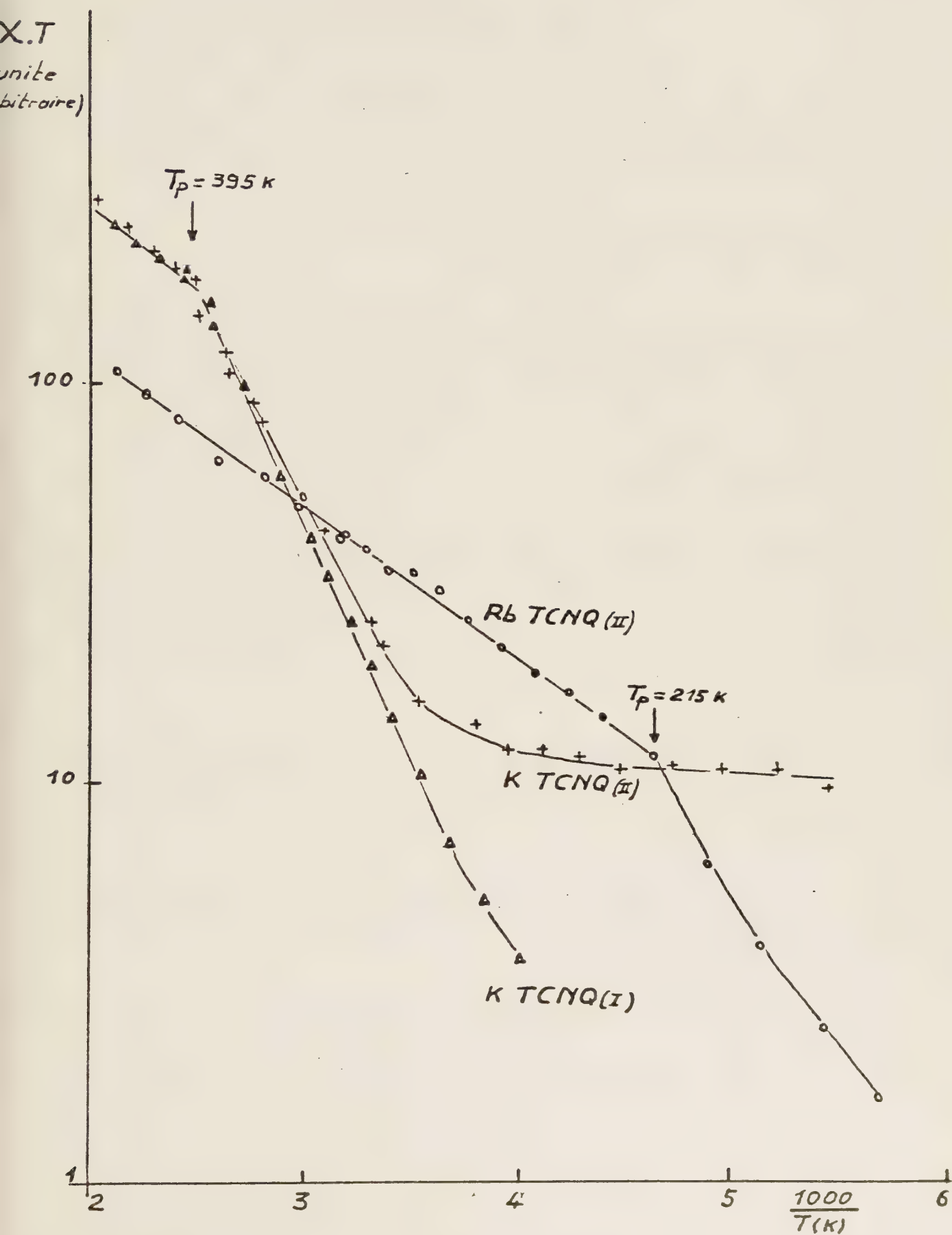


Figure 9

facteur de décomposition spectroscopique en fonction de la température . Ils ont été confirmés par B.G. SILBERNAGEL ⁽²²⁾ qui a étudié la variation en température du Knight Shift du C^{13} sur les chaînes TCNQ (Figure 8-a et 8-b). Nous observons sur ces figures une transition à 58 K pour χ_Q suivie d'une transition aux environs de 45 K pour χ_F . La transition métal-isolant à 58 K affecte donc d'abord les chaînes TCNQ .

2 - COMPOSES DE CONDUCTIVITE INTERMEDIAIRE

Les mesures de susceptibilité ont été effectuées au laboratoire , par résonance paramagnétique électronique à 9400 MHz, par intégration du signal d'absorption ⁽²⁴⁾ . Afin d'éviter les erreurs, dues à une quelconque variation de la sensibilité du spectrographe (surtension de la cavité ...) en fonction de la température, nous avons enregistré, pour chaque température, l'intensité d'un signal de rubis collé sur la paroi de la cavité . La température de la substance de référence reste fixe, seule varie la température de l'échantillon à étudier . Le rapport entre l'intégrale du signal d'absorption de l'échantillon et l'intensité du signal de référence traduit bien l'évolution du paramagnétisme en fonction de la température. Pour tous ces sels le produit χT est généralement activé, l'énergie d'activation étant de l'ordre de quelques dixièmes d'électron volt .

Aux basses températures apparaît un paramagnétisme de Curie, d'intensité variable suivant les échantillons et que l'on attribue généralement aux impuretés (chimiques, cristallines ...)

La figure 9 donne les variations, en échelle logarithmique, du produit χT en fonction de l'inverse de la température, cette représentation permet d'obtenir directement l'énergie d'activation, soit :

$$\begin{array}{lcl}
 T < T_p & \left\{ \begin{array}{ll} K (I) & \Delta = 0.23 \text{ e.v. } \text{ obtenu à partir d'une solution de iodure de K dans l'eau .} \\ K (II) & \Delta = 0.2 \text{ e.v. } \text{ préparation classique .} \end{array} \right. \\
 T > T_p & Rb(II) & \Delta = 0.077 \text{ e.v.}
 \end{array}$$

T_p étant la température de la transition de phase (transition cristallographique) introduite précédemment^(25,26).

Signalons également que pour tous les sels conducteurs ou semi-conducteurs une seule raie R.P.E. est observée de largeur comprise entre 3 et 0.3 Gauss environ , sauf aux très basses températures (< 200 K) où une structure fine a pu être observée pour des sels de conductivité moyenne⁽²¹⁾.

VI - MODELE ELECTRONIQUE

Le problème se ramène à l'étude d'un ensemble de N électrons (fermions) en interaction mutuelle, dans le champ Coulombien de cœurs attractifs ou répulsifs localisés .

Il n'existe évidemment pas de solution rigoureuse pour un tel système . Des modèles approchés ont été proposés, ils conduisent généralement à des résultats très satisfaisants à condition toutefois de les adapter au système spécifique étudié. Ainsi, au départ, un tel modèle peut convenir soit à un isolant (si les électrons restent localisés sur les cœurs) soit à un métal (s'ils se déplacent librement d'un cœur à l'autre).

1 - L'HAMILTONIEN ELECTRONIQUE

D.J. KLEIN et Z.G. SOOS⁽²⁷⁾ ont montré que le modèle en représentation de site proposé par J. HUBBARD^(28,29) était particulièrement adapté à l'étude des cristaux moléculaires à transfert de charge.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$(III-1) \quad \mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \mathcal{H}_{i,j}$$

le site i représente un donneur pouvant être dans l'un des trois états

$$\begin{array}{l} |D\rangle - |D^+\rangle - |D^{++}\rangle \\ \text{ou un accepteur} \quad |A\rangle - |A^-\rangle - |A^{--}\rangle \end{array}$$

Il est commode d'introduire les opérateurs de :

- * création $C_{i\sigma}^\dagger$ d'un électron sur le site i avec le spin $\alpha(\uparrow\text{ou}\downarrow)$
- * destruction $C_{i\sigma}$ d'un électron sur le site i avec le spin $\alpha(\uparrow\text{ou}\downarrow)$

.../...

L'opérateur nombre d'électron sur le site i avec le spin σ est donné par :

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$$

Le nombre total d'électrons est représenté par l'opérateur :

$$\mathcal{N} = \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}$$

Sa valeur moyenne $\langle \mathcal{N} \rangle = N_e$ fixe le nombre d'électrons c'est-à-dire le nombre de radicaux .

Les opérateurs $c_{i\sigma}^\dagger$, $c_{i\sigma}$ sont reliés aux composantes des moments cinétiques de spins individuels $\vec{s}_i$ par les relations :

$$\begin{aligned} \Delta_i^+ &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \\ \Delta_i^- &= c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \\ \Delta_i^z &= \frac{1}{2} (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \end{aligned}$$

Ainsi partant de l'état vide d'électron soit $|\phi_i\rangle = |A_i\rangle$ où $|\phi_i\rangle = |D_i^{++}\rangle$, on peut construire pour l'accepteur deux états à un électron $|A_{i\uparrow}^- \rangle$ ou $|A_{i\downarrow}^- \rangle$ et un état à deux électrons $|A_{i\uparrow\downarrow}^{--} \rangle$; il en est de même pour le donneur .

$$c_{i\uparrow}^\dagger |\phi_i\rangle = |A_{i\uparrow}^- \rangle ; c_{i\downarrow}^\dagger |\phi_i\rangle = |A_{i\downarrow}^- \rangle ; c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger |\phi_i\rangle = |A_{i\uparrow\downarrow}^{--} \rangle$$

a) Hamiltonien de site

Soit ϵ_i l'énergie nécessaire pour créer un site de type $|A_i^- \sigma \rangle$ où $|D_i^+ \sigma \rangle$ et $\epsilon_{i\uparrow\downarrow}$ pour créer un site à deux électrons $|A_{i\uparrow\downarrow}^{--} \rangle$ ou $|D_{i\uparrow\downarrow}^{++} \rangle$

Généralement $\epsilon_{i\uparrow\downarrow} \neq 2 \epsilon_i$. On pourrait penser que l'énergie pour créer un électron étant ϵ_i celle pour en créer deux serait $2 \epsilon_i$. En fait d'après le principe de Pauli on ne peut pas créer deux électrons sur le même site ; il devrait nécessairement avoir leurs spins opposés . On introduit alors l'énergie de corrélation sur le site i : $U_i = \epsilon_{i\uparrow\downarrow} - 2 \epsilon_i$.

.../...

L'Hamiltonien de site s'écrit :

$$\mathcal{H}_i = \varepsilon_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) + U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}$$

(III-2)

$$\mathcal{H}_i = \varepsilon_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

U_i est de l'ordre de quelques électron-volts.

b) Hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{ij}$

Celui-ci est généralement limité

1°) aux interactions électrostatiques entre ions radicalaires de deux sites distincts i et j représentés par l'Hamiltonien⁽²⁹⁾ :

$$\mathcal{H}_{ij} = |M_{i,j}| \rho_i \rho_j \quad |M| \text{ énergie de Madelung}$$

ρ_i est l'opérateur de charge sur le site i

pour un accepteur $\rho_i = -\sum_{\sigma} n_{i\sigma}$

pour un donneur $\rho_i = 2 - \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$

Dans l'hypothèse d'un électron par site nous avons $\rho_i = \pm 1$. De plus, le système total étant électriquement neutre,

$$\sum_{\text{donneur}} \rho_i + \sum_{\text{accepteur}} \rho_i = 0$$

2°) au transfert d'électrons d'un site i au site j représenté par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_{t_{ij}} = - \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$$

t_{ij} étant l'intégrale de transfert usuelle.

Remarquons que cet Hamiltonien conserve la direction de spin.

.../...

2 - MODELE SIMPLIFIE POUR LES SELS DU TYPE S.S.R. et S.S.A.

Pour les sels à transfert de charge complet, nous avons un électron par site d'où

$$\langle N \rangle = \text{nombre total de sites } N$$

Par symétrie nous pouvons admettre que tous les sites sont équivalents ainsi ϵ_i, U_i sont indépendants de i . L'énergie $N\epsilon$ ainsi que celle de Madelung sont des constantes qui déterminent l'énergie du système. Il n'en reste pas moins 2^N états relatifs aux différentes combinaisons possibles de l'orientation des N spins $1/2$.

En se limitant au transfert intra-chaîne et entre premiers voisins (2 pour les systèmes 1d) deux intégrales de transfert sont à considérer t et t' ($t \geq t'$). Pour $t = t'$ on obtient l'Hamiltonien de HUBBARD 1d.

$$\mathcal{H}_H = -t \sum_{i,\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{i-1\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{III-3})$$

$$\langle n_{i\uparrow} \rangle = \langle n_{i\downarrow} \rangle = 1$$

De nombreuses études théoriques ont été faites sur ce modèle⁽³¹⁾. Elles montrent que le composé a :

- un comportement métallique dans la limite $U/t \rightarrow 0$
- un comportement isolant dans la limite opposée $U/t \rightarrow \infty$ (localisation des électrons sur le site)
- une transition métal-isolant pour $U = 4t$ à 0 K.

Pour le modèle localisé avec un électron par site on utilise plutôt que (III-3) un modèle équivalent⁽³²⁾ du type HEISENBERG 1d antiferromagnétique :

$$\mathcal{H}_J = J \sum_i (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i-1} + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1})$$

$$J = 4 \frac{t^2}{U} \quad \text{et} \quad U \ll 4t$$

.../...

Pour les systèmes alternés ($t \gg t'$) on obtient en posant $J = \frac{4t^2}{U}$;
 $\gamma = \left(\frac{t'}{t}\right)^2$ (paramètre d'alternation), le modèle d'HEINSENBERG alterné ld

$$\mathcal{H}_J = J \sum_i (\vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i-1} + \gamma \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1})$$

(III-4)

$$0 \leq \gamma \leq 1$$

Ainsi pour les sels de TCNQ (III-3) est généralement utilisé pour les complexes de forte conductivité, (III-4) pour les complexes de conductivité intermédiaire⁽⁵⁾. On doit ajouter des termes supplémentaires souvent très complexes pour tenir compte des vibrations du réseau (phonons) et des couplages qui en résultent avec le système électronique. Ceci se traduit généralement par une renormalisation des paramètres qui interviennent dans les Hamiltoniens (III-3) et (III-4).

Le modèle (III-4) que nous retiendrons pour l'interprétation de nos résultats sur les sels alcalins sera discuté plus en détail dans le prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) FRITCHIE C.J., Acta. Cryst. 20, 892 (1966)
- (2) SIEMONS W.J., BIERSTEDT P.E., KEPLER R.G., J. Chem. Phys. 39, 3523 (1963)
- (3) ANDRE J.J., BIEBER A., GAUTIER F., Ann. Phys. 15ème série 1, 145 (1976)
- (4) SOOS Z.G., Ann. Rev. Phys. Chem. 25, 121 (1974)
- (5) SHCHEGOLEV I.F., Phys. Stat. Sol. (a) 12, 9 (1972)
- (6) ACKER D.S., HERTLER W.R., J. Chem. Soc. 84, 3370 (1962)
- (7) MELBY L.R., HARDER R.J., HERTLER W.R., MAHLER W., BENSON R.E., MOCHER W.E., J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962)
- (8) DENOYER F., COMES F., GARITO A.F., HEEGER A.J., Phys. Rev. Lett. 35, 445 (1975)
- (9) ANDERSON G.R., FRITCHIE C.J., Society for applied spectroscopy, oct. 111 (1963)
- (10) HOEKSTRA A., SPOELDER T., VOS A., Acta Cryst. B 28, 14 (1972)
- (11) SHIROTANI I., KOBAYASHI H., Bull. of Chem. Soc. Japan, 46, 2595 (1973)
- (12) KISTENMACHER T.J., PHILLIPS T.E., COWAN D.O., Acta Cryst. B 30, 763 (1974)
- (13) COLEMAN L.B., COHEN M.J., SANDMAN D.J., YAMAGISHI F.G., GARITO A.F., HEEGER A.J., Solid Stat. Comm. vol. 12, 1125 (1973)
- (14) COHEN M.J., COLEMAN L.B., GARITO A.F., HEEGER A.J., Phys. Rev. B 10, 1298 (1974)
- (15) COLEMAN L.B., COHEN J.A., GARITO A.F., HEEGER A.J., Phys. Rev. B 7, 2122, (1973)
- (16) EPSTEIN A.J., ETEMAD S., GARITO A.F., HEEGER A.J., Phys. Rev. B 5, 952 (1972)

.../...

- (17) SAKAI N., SHIROTANI I., MINOMURA S., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3314 (1972)
- (18) SAKAI N., SHIROTANI I., MINOMURA S., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3321 (1972)
- (19) SIEMONS W.J., BIERSTEDT P.E., KEPLER R.G., J. Chem. Phys. 39, 3523 (1963)
- (20-a) SCOTT J.C., GARITO A.F., HEEGER A.J., Phys. Rev. B 10, 3131 (1974)
- (20-b) BULAEVSKII L.N., ZVARYKINA A.V., KARIMOV Yu.S., LYUBOVSKII R.B.,
SHCHEGOLEV I.F., Soviet Phys. JETP 35, 384 (1972), ZHETF 62, 725 (1972)
- (21) HIBMA T., DUPUIS P., KOMMANDEUR J., Chem. Phys. Lett. 15, 77-20 (1972)
- (22) TOMKIEWICZ Y., TARANKO A.K., TORRANCE J.B., Phys. Rev. Lett. 36, 751 (1976)
- (23) RYBACZEWSKI E.F., SMITH L.S., GARITO A.F., HEEGER A.J., SILBERNAGEL B.G.,
Phys. Rev. B 14, 2746 (1976)
- (24) SCHUMACHER R.T., SLICHTER C.P., Phys. Rev. 101, 58 (1956)
- (25) VEGTER J.G., HIBMA T., KOMMANDEUR J., Chem. Phys. Lett. 3, 427 (1969)
- (26) ALIZON J., BERTHET G., BLANC J.P., ROBERT H., Proceedings of XVII congress
Ampere, North Holland, Publishing Company Amsterdam, 364 (1972)
- (27) KLEIN D.J., SOOS Z.G., Mol. Phys. 20, 1013 (1971)
- (28) HUBBARD J., Proc. Roy. Soc. London, A 285, 542 (1965)
- (29) HUBBARD J., Proc. Roy. Soc. London, A 281, 401 (1964)
- (30) STREBEL P.J., SOOS Z.G., J. Chem. Phys. 53, 4077 (1970)
- (31) Citons par exemple : LIEB E.H., WU F.Y., Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968)
Etude de l'état fondamental OVCHINNIKOV A.A., EKSPERIUNI Z., i. Theor Fiz
57, 2137 (1969) - Sov. Phys. JETP 30, 1160 (1970) -
Propriétés thermo-dynamiques SHIBA H., PINCUS P.A., Phys. Rev. B 5, 1066 (1972)
- (32) ANDERSON P.W., Solid. Stat. Phys. 14, 108 (1963)
WAN VLECK J.H., In QUANTUM Theory of Atoms Molecules and the Solid State
ed. LOWDIN P.O. 475-84, New-York, Academic (1966).

CHAPITRE

IV

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE LA DYNAMIQUE DES SPINS ELECTRONIQUES
DANS DEUX SELS ALCALINS DU TCNQ :
K-TCNQ - Rb(II)-TCNQ

I - INTRODUCTION

Nous exposons dans ce chapitre la partie essentielle de notre travail⁽¹⁻⁶⁾ : l'étude de la dynamique des spins électroniques dans les sels semi-conducteurs du TCNQ .

Pour mener à bien cette étude, nous avons analysé théoriquement et expérimentalement le comportement - en fonction de la température et de la fréquence (basses fréquences) - de la transformée de Fourier sur le temps $\tilde{R}(\omega)$ de la fonction d'autocorrélation de spins électroniques

$$R(t) = \langle s_n^z s_n^z(t) \rangle .$$

Pour décrire théoriquement la dynamique des spins électroniques nous avons utilisé le modèle d'Heisenberg alterné 1d introduit au chapitre III . Celui-ci est caractérisé par deux intégrales d'échange distinctes : J et γJ (III-4) . (J est de l'ordre de 0,1 e.v soit $0,24 \cdot 10^{14}$ Hz) .

Les fréquences nucléaires Zeeman d'observation (4-100 MHz) sont très inférieures aux fréquences d'échange ; il suffit ainsi d'étudier la fonction d'autocorrélation pour des temps longs .

La loi en fréquence s'obtient aisément en tenant compte du caractère 1d des chaînes de TCNQ, et en s'appuyant sur le fait que la magnétisation totale, grandeur conservée, répond à une équation de diffusion à la limite hydrodynamique . Nous pouvons donc en déduire le comportement de l'autocorrélation de spins pour des temps longs . Nous obtenons une loi en $\omega^{-1/2}$ qui n'est d'ailleurs pas spécifique du modèle que nous étudions, mais qui est représentative d'un comportement diffusif dans les chaînes 1d⁽⁷⁾ .

La dépendance en température provient :

- d'une part de l'autocorrélation d'équilibre $\Gamma(0) = \langle (S^z)^2 \rangle$
- d'autre part du coefficient de diffusion intra-chaîne D .

Dans la mesure où γ peut être négligé dans le calcul des moyennes

.../...

d'équilibre, le modèle adopté permet un calcul très simple de $\Gamma(0)$.

D est calculé en établissant et résolvant les équations cinétiques qui régissent l'évolution des fonctions de corrélation de spins. Dans le cas où seules les interactions d'échange entre paires sont à considérer, nous utilisons la méthode des moments, plus simple à mettre en œuvre.

Expérimentalement, le comportement de $\tilde{R}(\omega)$ est obtenu grâce aux techniques de la résonance magnétique par des mesures combinées :

- du temps de relaxation Zeeman T_1 des protons en fonction de la température et de la fréquence.

- de l'accroissement A_L (extrapolé à puissance infinie) du signal de polarisation nucléaire dynamique en fonction de la température. Nous avons ainsi couvert les gammes de fréquences nucléaires 4 MHz-100 MHz et électroniques 2,6 GHz-666 GHz, et le domaine de températures 200K-400K.

Pour tenir compte du fait que le système réel n'est pas parfaitement 1d, nous introduisons phénoménologiquement une fréquence de coupure du mécanisme de diffusion intra-chaîne $\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi}$. Nous obtenons ainsi expérimentalement les variations de D et ν_c en fonction de la température.

Les mesures ont été effectuées à des températures inférieures à la température de transition cristalline ($T_p = 395$ K) pour K-TCNQ et à des températures supérieures à T_p ($T_p = 230$ K) pour Rb-TCNQ(II).

II - EQUATION DE DIFFUSION POUR LA MAGNETISATION

→ D'après la théorie générale de la réponse linéaire, la magnétisation $\vec{M}$ d'un échantillon magnétique soumis à un champ radiofréquence monochromatique de faible amplitude $\vec{H}_1 e^{i\omega t}$ est donnée par la relation^(8,9):

$$(IV-1) \quad \vec{M}(t) = \mathcal{R}_{\text{eff}} \left(\chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \right) e^{i\omega t} \cdot \vec{H}_1 V$$

V est le volume de l'échantillon

$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ est la susceptibilité complexe .

Les parties réelles χ' et imaginaires ($-\chi''$) sont reliées par les relations de Kramers-Kronig (K-K). La connaissance de l'une d'entre elles suffit pour caractériser complètement le système .

Si le champ magnétique n'est pas homogène sur tout le volume de l'échantillon, $\vec{H}_1(t)$ devient également fonction de $\vec{r}$ soit $\vec{H}_1(\vec{r}, t)$. On utilise généralement la transformée de Fourier $\vec{H}_1(\vec{q}, t)$ sur l'espace faisant intervenir les vecteurs d'onde $\vec{q}$, soit :

$$(IV-2) \quad \vec{H}_1(\vec{r}, t) = \int_{\vec{q}} d\vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{H}_1(\vec{q}, t)$$

On montre alors que la relation (IV-1) est toujours correcte à condition d'introduire la susceptibilité généralisée pour chaque mode q :

$\chi_q(\omega)$ il vient :

$$(IV-3) \quad \vec{M}(\vec{r}, t) = \mathcal{R}_{\text{eff}} \left(\int_{\vec{q}} \chi_q(\omega) e^{i\omega t} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \right) \vec{H}_1$$

qui représente la densité de magnétisation au point $\vec{r}$ de l'échantillon à l'instant t . La magnétisation totale est obtenue en intégrant (IV-3) sur tout le volume .

.../...

$$(IV-4) \quad \vec{M}(t) = \int_{(V)} \vec{M}(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

De façon très générale les phénomènes de relaxation peuvent être exprimés de la même manière en considérant $\vec{H}_1$ comme constant dans le temps jusqu'à un temps t_0 .

A $t = t_0$ on coupe le champ $\vec{H}_1$; l'évolution de la magnétisation est également donnée par (IV-3) en remplaçant $\chi_q(\omega)e^{i\omega t}$ par la fonction de relaxation $R_q(t)$ dont la transformée de Fourier sur le temps, $\tilde{R}_q(\omega)$ est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée $\chi_q(\omega)$ par la relation :

$$(IV-5) \quad \tilde{R}_q(\omega) = - \frac{1}{\pi \omega} \chi_q''(\omega)$$

avec

$$R_q(t=0) = \chi_q(\omega=0)$$

$\chi_{q=0}(\omega=0)$ représente la susceptibilité statique totale de l'échantillon, elle est reliée à l'absorption $\chi''_{(q=0)}(\omega)$ par K - K :

$$(IV-6) \quad \chi_{q=0}(\omega=0) = \frac{1}{\pi} \int_{(\omega)} d\omega \frac{\chi_{q=0}''(\omega)}{\omega}$$

Ainsi, dans une expérience de résonance magnétique pour un système comportant une raie centrée à $\omega = \omega_0$, on obtient la susceptibilité totale en intégrant la courbe d'absorption :

$$(IV-7) \quad \chi_{q=0}(\omega=0) \simeq \frac{1}{\pi \omega_0} \left(\int_{(raie)} d\omega \chi_{q=0}''(\omega) \right)$$

En résonance magnétique, seul le comportement pour les petits ω de la susceptibilité est intéressant ($\omega \sim 2\pi \times 10^{10} s^{-1}$) : nous pouvons ainsi utiliser l'approximation des hautes températures $\hbar \omega \ll kT$.

On montre ⁽⁹⁾ que

$$\tilde{R}_q(\omega) \propto \frac{1}{k_B T} \text{TF} \langle \vec{A}_q(0) \cdot \vec{A}_{-q}(t) \rangle(\omega)$$

avec

$$(IV-8) \quad \vec{A}_q(t) = \int_{(r)} \vec{A}(\vec{r}, t) e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\vec{A}_{q=0}(t) = \int_{(r)} \vec{A}(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

proportionnelle à la magnétisation totale .

Dans l'hypothèse où la magnétisation est conservée par l'Hamiltonien interne $\mathcal{H}$ (Hamiltonien d'échange dans notre cas) on écrit que à la limite hydrodynamique (petits nombres d'onde $q \rightarrow 0$; échelle des temps macroscopique $t \rightarrow \infty$ ou $\omega \rightarrow 0$), la densité de magnétisation obéit aux lois de la physique des milieux continus c'est-à-dire à une équation de diffusion :

$$(IV-9) \quad \frac{\partial}{\partial t} \vec{M}(\vec{r}, t) = D \Delta \vec{M}(\vec{r}, t)$$

On obtient alors pour la fonction de relaxation ⁽¹⁰⁾ :

$$(IV-10) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} R_q(t) &= -D q^2 R_q(t) \\ R_q(t) &= R_q(0) e^{-D q^2 t} \end{aligned}$$

La transformée de Fourier sur le temps est une Lorentzienne : on utilise le fait que $R_q(t)$ doit être une fonction paire et réelle du temps :

$$(IV-11) \quad \tilde{R}_q(\omega) = R_q(t=0) \frac{D q^2}{\pi (\omega^2 + D^2 q^4)}$$

III - COMPORTEMENT AUX TEMPS LONGS DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DYNAMIQUE $R_n^\alpha(t) = \langle s_n^\alpha s_n^\alpha(t) \rangle$ POUR UN SYSTEME PSEUDO-UNIDIMENSIONNEL (1d)

1 - SYSTEME IDEAL

Soit un ensemble de N spins électroniques 1/2 localisés au site n d'un réseau 1 d de paramètre a (distance entre deux voisins successifs).

Nous supposons que l'Hamiltonien interne responsable de la dynamique est du type Heisenberg :

$$(IV-12) \quad \mathcal{H}_J = \sum_n J_{n,n+1} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$$

Un tel Hamiltonien conserve le spin total $\sum_n \vec{s}_n$ donc la magnétisation totale car $[\mathcal{H}_J, \sum_n \vec{s}_n] = 0$. Par contre $[\mathcal{H}_J, \vec{s}_n] \neq 0$; ainsi la composante $\alpha(x,y,z)$ du spin électronique au site n dépend du temps. Dans la représentation d'Heisenberg nous avons :

$$(IV-13) \quad S_n^\alpha(t) = e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}_J t} S_n^\alpha e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}_J t}$$

Pour calculer la fonction d'autocorrélation

$$R_n^\alpha(t) = \langle S_n^\alpha S_n^\alpha(t) \rangle \quad (\text{indépendante de } \alpha \text{ pour ce modèle isotrope})$$

aux temps longs, nous introduirons :

$$(IV-14) \quad \begin{aligned} S_q^\alpha(t) &= \sum_n S_n^\alpha(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} = \sum_n S_n^\alpha(t) e^{imqa} \\ S_n^\alpha(t) &= \sum_q S_q^\alpha(t) e^{-iqna} \end{aligned}$$

puis les fonctions de corrélation :

$$(IV-15) \quad R_{nm}^d(t) = \langle s_n^d s_m^d(t) \rangle \quad \text{soit dans l'espace des } \vec{q}: \\ R_q^d(t) = \sum_m R_{nm}^d(t) e^{iqa(n-m)} = \frac{1}{N} \langle s_q^d s_{-q}^d(t) \rangle$$

nous avons utilisé pour établir cette dernière expression les propriétés d'invariance par translation du paramètre du réseau . Ce qui revient à dire que $R_{nm}^\alpha(t)$ ne dépend que de la différence $(n-m)$.

Nous sommes donc dans les conditions du paragraphe II et nous pouvons admettre que $R_q^\alpha(t)$ est donnée par une expression du type (IV-10)

En limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin $[-\pi/a ; +\pi/a]$ nous pouvons remplacer $\sum_q$ par l'intégrale $\frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dq$ le facteur $a/2\pi$ assurant la condition de normalisation (IV-14). Mais d'après (IV-15) nous avons

$$(IV-16) \quad \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} R_q^d(t) dq = R_n^d(t)$$

Pour les temps longs qui nous intéressent nous pouvons faire tendre π/a vers l'infini ; en portant (IV-10) dans (IV-16) il vient :

$$(IV-17) \quad R_n^d(t) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} R_q^d(t=0) e^{-Dq^2 t} dq$$

Dans l'hypothèse où $R_q^\alpha(t=0)$ est indépendant de q au moins pour les q petits on obtient :

$$(IV-18) \quad R_n^d(t) = \frac{R_q^d(t=0)}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{(D/a^2)t}}$$

valable pour $t \rightarrow \infty$ c'est-à-dire pour $(\frac{D}{a^2})t \geq 1$ ce qui justifie le passage de (IV-16) à (IV-17) .

.../...

D est exprimé en cm^2/s . Nous utiliserons également la quantité $\mathcal{D} = D/a^2$ exprimée en s^{-1} . La condition de validité de (IV-18) devient alors $\mathcal{D} t \geq 1$ soit dans l'espace des fréquences $\mathcal{D} \geq \omega$

La transformée de Fourier de (IV-18) pour $\omega \rightarrow 0$ est alors :

$$\tilde{R}_n^d(\omega) = \frac{R_q^d(t=0)}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\mathcal{D}}} \frac{1}{2\pi} \left\{ \left(\int_0^\infty e^{i\omega t} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} dt \right) + (\quad)^* \right\}$$

En utilisant les propriétés de parité de $R_q^\alpha(t)$ il vient :

$$\begin{aligned} \tilde{R}_n^d(\omega) &= \frac{R_q^d(t=0)}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\mathcal{D}}} \frac{\sqrt{\pi}}{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{-i\omega}} + \frac{1}{\sqrt{i\omega}} \right) \\ \text{(IV-19)} \quad \tilde{R}_n^d(\omega) &= \frac{R_q^d(t=0)}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\mathcal{D}\omega}} \end{aligned}$$

$R_{q \rightarrow 0}^\alpha(t=0)$ est reliée à la susceptibilité de spin (IV-5)(IV-8) par la relation :

$$\text{(IV-20)} \quad R_{q \rightarrow 0}^d(t=0) \propto \frac{1}{2} T \chi_{q \rightarrow 0}(\omega=0)$$

Cette divergence en $\omega^{-1/2}$ du côté des basses fréquences est spécifique des systèmes 1 d⁽⁷⁾. Elle traduit le fait qu'une "particule" a une probabilité de 50% de revenir sur le site initial dans le même état.

2 - SYSTEME REEL

Dans la réalité le système n'est jamais rigoureusement 1 d. Il existe nécessairement des couplages inter-chaînes, des effets de bouts de chaînes etc ... qui confèrent au système un comportement 3 d.

Soit $\omega_c = \frac{\omega}{2\pi}$ la fréquence caractéristique de ce couplage. Tant que l'on s'intéresse au comportement de $\tilde{R}(\omega)$ pour $\omega \gg \omega_c$, (IV-19) sera toujours valable. Par contre pour $\omega \leq \omega_c$ nous devons tenir compte de cette coupure ; pour cela nous décrivons phénoménologiquement le couplage

en introduisant une fonction d'autocorrélation tronquée :

$$(IV-21) \quad R_m^{\text{d tronquée}}(t) = R_m^{\text{d}}(t) e^{-\omega_c t}$$

dont la transformée de Fourier s'écrit :

$$\tilde{R}_m^{\text{d tronquée}}(\omega) = \tilde{R}_m^{\text{d}}(\omega) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_c}{\omega} - i}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_c}{\omega} + i}} \right)$$

soit :

$$(IV-22) \quad \tilde{R}_m^{\text{d tronquée}}(\omega) = \tilde{R}_m^{\text{d}}(\omega) \sqrt{\frac{\frac{\omega_c}{\omega} + \sqrt{(\frac{\omega_c}{\omega})^2 + 1}}{(\frac{\omega_c}{\omega})^2 + 1}}$$

La limite de (IV-22) est pour

$$a) \quad \omega \gg \omega_c : \quad \frac{R_m^{\text{d}}(t=0)}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\omega}}$$

(IV-23)

$$b) \quad \omega \ll \omega_c : \quad \frac{R_m^{\text{d}}(t=0)}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2\omega_c}}$$

Sur les figures 1 et 2 nous avons représenté les variations de (IV-22) en fonction du rapport $x = \omega/\omega_c$

FIGURES 1 et 2

$$\text{Variations de } y(x) = \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + x^2}}}{\sqrt{1 + x^2}} = \frac{\tilde{R}^{\alpha \text{ tronquée}}(\omega/\omega_c)}{R_q^{\alpha}(t=0)/(2\pi \sqrt{2} \mathcal{D} \omega_c)}$$

$$(x = \frac{\omega}{\omega_c})$$

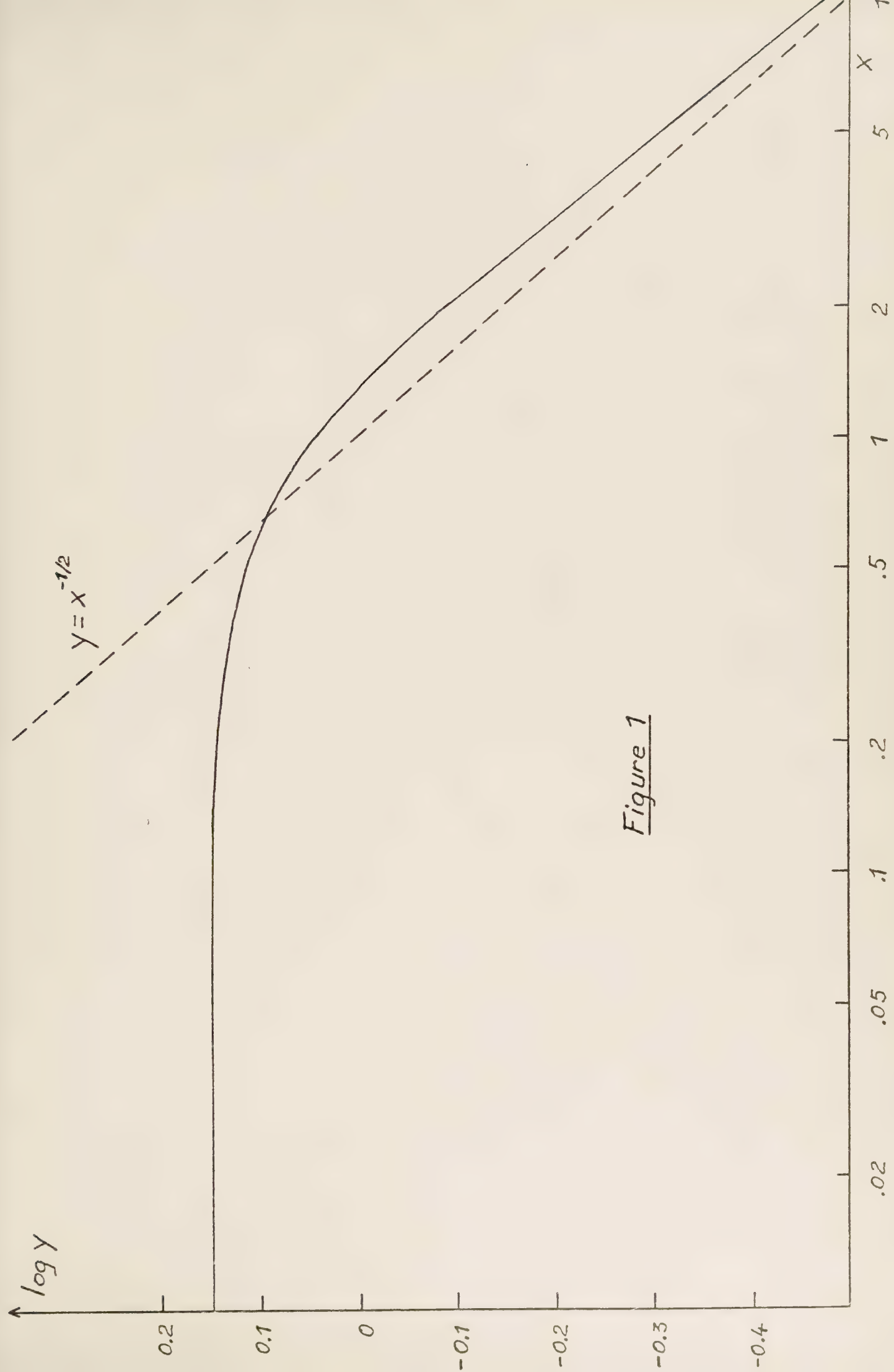
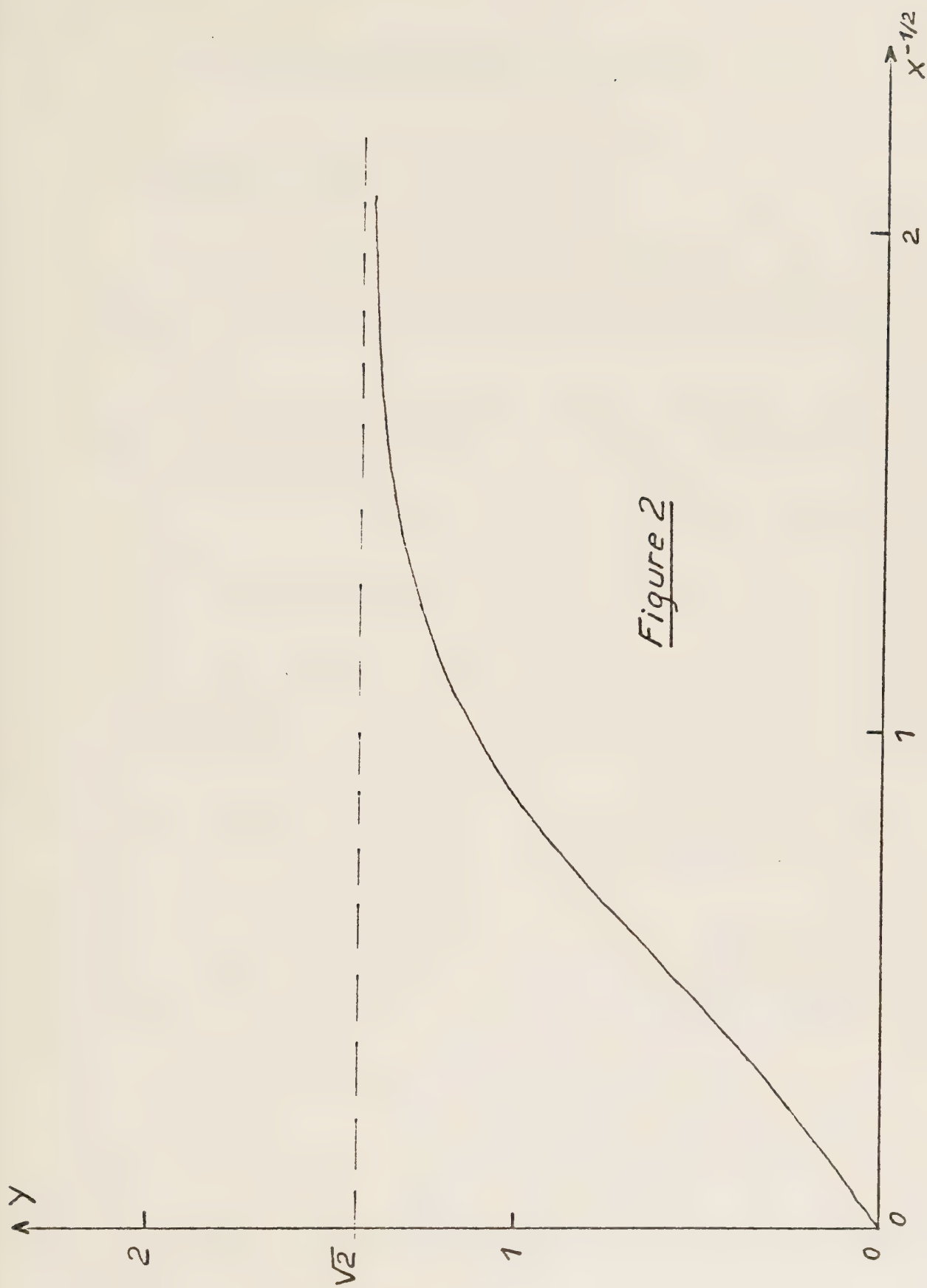


Figure 1



IV - CALCUL THEORIQUE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

1 - PRINCIPE DU CALCUL

Dans la mesure où l'Hamiltonien interne $\mathcal{H}$ est bien connu nous pouvons développer une théorie microscopique permettant d'évaluer le coefficient de diffusion ainsi que sa variation en fonction de la température .

Différentes méthodes sont utilisées . Sans entrer dans le détail des calculs souvent très complexes nous donnons un aperçu des deux méthodes essentielles que sont

- la méthode des moments,
- la méthode des équations cinétiques .

a) Méthode des moments⁽¹¹⁾

Nous avons vu que la transformée de Fourier de la fonction de relaxation (ou de corrélation) exprimée dans l'espace $\vec{q}$ pouvait être assimilée à la limite hydrodynamique à une Lorentzienne (IV-11) :

$$(IV-24) \quad \tilde{R}_q(\omega)_{\omega \rightarrow 0} = R_q(t=0) \frac{D q^2}{\pi (\omega^2 + D^2 q^4)}$$

Afin d'assurer l'existence des moments il est nécessaire de supposer un comportement différent de (IV-24) pour ω tendant vers l'infini et t tendant vers zéro. C'est à ce niveau que les méthodes utilisées diffèrent.

Le moment d'ordre (m) de $\tilde{R}_q(\omega)$ est :

$$(IV-25) \quad \langle \omega_q^m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^m \tilde{R}_q(\omega)$$

En utilisant les propriétés de dérivations des transformées de Fourier nous obtenons :

.../...

$$(IV-26) \quad \langle \omega_q^m \rangle = \frac{1}{i^m} R_q^{(m)}(t=0)$$

où $R_q^{(m)}(t=0)$ est la dérivée d'ordre m de $R_q(t)$ prise à l'origine des temps ; celle-ci est reliée à l'Hamiltonien interne $\mathcal{H}$ par la relation ;

$$(IV-27) \quad R_q^{(m)}(t=0) = (-i\hbar^{-1})^m \langle \mathcal{I}_q [\mathcal{H}, [\dots, [\mathcal{H}, \mathcal{I}_q] \dots]] \rangle$$

soit :

$$(IV-28) \quad \langle \omega_q^m \rangle = (-\hbar^{-1})^m \langle \mathcal{I}_q [\mathcal{H}, [\dots, [\mathcal{H}, \mathcal{I}_q] \dots]] \rangle$$

Habituellement $R_q(t)$ vérifie à tous instants une équation intégrale du type :

$$(IV-29) \quad \frac{\partial}{\partial t} R_q(t) = - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t G_q(t-\tau) R_q(\tau) d\tau$$

qui dans la limite hydrodynamique doit redonner la forme exponentielle (IV-10). Cela implique que la fonction mémoire (noyau) $G_q(\tau)$ décroît plus vite que la fonction de corrélation . Nous pouvons écrire pour t tendant vers l'infini :

$$(IV-30) \quad \frac{\partial}{\partial t} R_q(t) = - \left(\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty G_q(\tau) d\tau \right) R_q(t)$$

En comparant avec (IV-10) il vient :

$$(IV-31) \quad D = \lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{1}{q^2 \hbar^2} \int_0^\infty G_q(\tau) d\tau \right)$$

qui correspond à un comportement diffusif si D est indépendant de q .

Si l'intégrale (IV-31) converge rapidement, nous voyons que le coefficient de diffusion est essentiellement déterminé par le comportement de la fonction mémoire aux temps courts . Ceci justifie la méthode des moments dans laquelle . on ne retient que les deux premiers moments non nuls ($m = 2$; $m = 4$) .

1°) Méthode de la Lorentzienne tronquée ⁽¹¹⁾

Dans cette méthode on prend pour $\tilde{R}_q(\omega)$ la forme suivante :

$$(IV-32) \quad \begin{aligned} \tilde{R}_q(\omega) &= R_q(t=0) \frac{D q^2}{\pi (\omega^2 + D^2 q^4)} \quad \text{pour } |\omega| \leq \omega_H \\ \tilde{R}_q(\omega) &= 0 \quad \text{pour } |\omega| > \omega_H \end{aligned}$$

ω_H définit la pulsation en dessous de laquelle on peut admettre un comportement diffusif (IV-10)

$$\langle \omega_q^m \rangle = \int_{-\omega_H}^{+\omega_H} R_q(t=0) \omega^m \frac{D q^2}{\pi (\omega^2 + D^2 q^4)} d\omega$$

Dans la limite des petits q nous obtenons :

$$(IV-33) \quad \begin{aligned} \langle \omega_q^{2n} \rangle &= R_q(t=0) \frac{D q^2}{\pi} \cdot 2 \cdot \frac{\omega_H^{2n-1}}{2n-1} \\ \langle \omega_q^{2n-1} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Le premier membre de cette équation peut être calculé à partir de (IV-28) ; dans le second membre nous avons deux inconnues D et ω_H . Il suffit donc de connaître les deux premiers moments non nuls, le second et le quatrième. Nous obtenons :

$$(IV-34) \quad D = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\pi}{2\sqrt{3} q^2 R_q(t=0)} \left\{ \frac{(\langle \omega_q^2 \rangle)^3}{\langle \omega_q^4 \rangle} \right\}^{1/2}$$

$$(IV-35) \quad \omega_H = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\pi \langle \omega_q^2 \rangle}{2 q^2 R_q(t=0) D}$$

2°) Méthode de la Gaussienne ⁽¹⁰⁾

On suppose que la fonction mémoire introduite en (IV-29) peut-être assimilée à une Gaussienne aux temps courts :

$$(IV-36) \quad G_q(t) = G_q(0) e^{-\kappa t^2}$$

Nous obtenons le coefficient de diffusion par (IV-31)

$$(IV-37) \quad D = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2 \kappa^2} G_q(0) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\kappa}}$$

D'après (IV-36)

$$(IV-38) \quad \kappa = - \frac{1}{2} \left(\frac{G_q^{(2)}(t=0)}{G_q(t=0)} \right)$$

En dérivant l'équation (IV-29) jusqu'à l'ordre 4 on obtient :

$$G_q(0) = - \frac{t^2}{2} \frac{R_q^{(2)}(t=0)}{R_q(t=0)}$$

$$\kappa = - \frac{1}{2} \frac{R_q^{(4)}(t=0)}{R_q^{(2)}(t=0)} + \frac{1}{2} \frac{R_q^{(2)}(t=0)}{R_q(t=0)}$$

Quand $q \rightarrow 0$ seul le premier terme du second membre de l'équation ci-dessus est à conserver (nous verrons qu'il est indépendant de q alors que le second est proportionnel à q^2).

En portant ces expressions dans (IV-38) et (IV-37) on obtient :

$$(IV-39) \quad D = \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{q^2 R_q(t=0)} \left\{ \frac{(\langle \omega_q^2 \rangle)^3}{\langle \omega_q^4 \rangle} \right\}^{1/2}$$

Soit une expression tout à fait analogue à (IV-34):

L'avantage de la première méthode, est qu'elle donne directement l'ordre de grandeur de la pulsation ω_H au-dessous de laquelle on peut admettre une équation de diffusion .

b) Méthode des équations cinétiques ⁽¹²⁻¹⁶⁾

Partant de l'équation (IV-29) on cherche à obtenir une forme explicite pour le noyau $G_q(t)$. Celui-ci se met généralement sous la forme d'une puissance (deux ou plus) des fonctions de corrélation . On obtient une équation non linéaire en $R_q(t)$ que l'on résout numériquement . Le coefficient de diffusion est déduit de (IV-31) .

Le gros défaut de la méthode des moments est qu'elle ne prend en compte que le comportement aux temps courts alors que précisément la forme Lorentzienne de $\tilde{R}_q(\omega)$ n'est valable qu'aux temps longs . Ainsi, si la dynamique est caractérisée par deux échelles de temps très différentes la méthode ne sera pas très sûre, nous utiliserons alors la méthode des équations cinétiques . Si par contre la dynamique est caractérisée par un seul paramètre, nous préférons la méthode des moments plus simple à mettre en œuvre .

2 - MODELE D'HEISENBERG ALTERNE 1d ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

Nous avons introduit ce modèle au chapitre III . L'Hamiltonien s'écrit :

$$(IV-40) \quad \mathcal{H}_\gamma = J \sum_n (\vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n-1} + \gamma \vec{S}_{2n} \cdot \vec{S}_{2n+1})$$

a) Propriétés d'équilibre

Envisageons le cas particulier $\gamma = 0$ qui correspond à N dimères isolés pour 2 N sites . Les états propres du système total sont alors le produit direct des états propres relatifs à chacune des paires .

$\mathcal{H}_{\gamma=0}$ est diagonal dans la base constituée par les états propres de $\vec{S}_n^2$ avec :

$$(IV-41) \quad \vec{S}_n = \vec{S}_{2n} + \vec{S}_{2n-1}$$

On obtient :

$$(IV-42) \quad \mathcal{H}_{\gamma=0} = \mathcal{H}_0 = J \sum_n \left(\frac{1}{2} \vec{S}_n^2 - \frac{3}{4} \right)$$

Les valeurs propres de $\vec{S}_n^2$ sont 0 (singulet) et 1 (triplet). Dans cette représentation, les quatre états propres relatifs à une paire sont :

- un singulet de spin nul représentant l'état fondamental pour un modèle antiferromagnétique ($J > 0$)

- un triplet de spin 1 comprenant trois états dégénérés. Cette dégénérescence peut être levée en appliquant un champ magnétique externe $\vec{H}_0$. Si celui-ci est dirigé selon un axe oz, les trois états correspondent aux valeurs propres (-1 ; 0 ; 1) de S_n^z .

En champ nul, la population relative des deux niveaux (singulet-triplet) est donnée par la statistique de Boltzmann :

$$\frac{P_{(1)}}{P_{(0)}} = e^{-\beta J}$$

Nous avons vu que J était de l'ordre de 1/10 d'électron-volt. Il s'ensuit que dans le domaine de température où nous travaillons $\beta J \geq 2$. Ceci introduit une dépendance en température importante des propriétés physiques d'un tel modèle.

L'opérateur densité d'équilibre relatif au site n s'écrit :

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_{0n}}}{e^{+\beta J/4} + 3 e^{-\beta J/4}}$$

En présence du champ continu $\vec{H}_0$ il devient :

$$\rho_m = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_{0n} - \hbar \omega_0 S_m^z)}}{e^{3\beta J/4} + e^{-\beta J/4} (1 + 2 \operatorname{ch}(\hbar \beta \omega_0))} \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \gamma_s H_0$$

L'aimantation totale qui en résulte est alors :

$$M = N \gamma_s \hbar \langle S_m^z \rangle$$

$$M = N \gamma_s \hbar \frac{2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_0)}{e^{\beta J} + (1 + 2 \operatorname{ch}(\beta \hbar \omega_0))}$$

Soit dans les conditions usuelles $\beta \hbar \omega_0 \ll 1$

$$M = \chi_0 H_0$$

La susceptibilité de spin χ_0 est donnée par la relation :

$$(IV-43) \quad \chi_0 = 2N(\gamma_s \hbar)^2 \frac{1}{2kT} \cdot \frac{2e^{-\beta J}}{1 + 3e^{-\beta J}}$$

où l'on a introduit le nombre de triplet :

$$(IV-44) \quad \Gamma_0 = \langle (S_m^z)^2 \rangle = \frac{2e^{-\beta J}}{1 + 3e^{-\beta J}}$$

Les mesures de susceptibilité pour les sels simples du type semi-conducteurs sont généralement en excellent accord avec ce modèle. Les valeurs de l'écart singulet-triplet J déduites de ces mesures sont généralement en accord avec celles obtenues théoriquement ⁽²⁰⁾. Nous adopterons toujours cette représentation pour effectuer les moyennes d'équilibre même pour $\gamma \neq 0$. Il est donc nécessaire d'exprimer $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_\gamma - \mathcal{H}_0$ dans cette base. Afin de comprendre l'influence des différents termes qui interviennent dans $\mathcal{H}_1$, nous l'exprimerons dans la représentation d'interaction :

.../...

$$(IV-45) \quad \mathcal{H}_1(\lambda) = e^{\lambda \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_1 e^{-\lambda \mathcal{H}_0}$$

Calcul de $\mathcal{H}_1(\lambda)$

Dans la base propre de $\mathcal{H}_0$ on montre facilement que :

$$\mathcal{J}_{2n}^z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathcal{J}_{2n}^x = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathcal{J}_{2n}^y = \frac{1}{2i\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Pour obtenir les $s_{2n-1}^{(\alpha)}$ il suffit de changer le signe de la dernière colonne et de la dernière ligne des opérateurs ci-dessus .

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{2n}^d &= \frac{1}{2} (S_n^d + \sigma_{n(+)}^d + \sigma_{n(-)}^d) \\ \mathcal{J}_{2n-1}^d &= \frac{1}{2} (S_n^d - \sigma_{n(+)}^d - \sigma_{n(-)}^d) \end{aligned} \quad d = (x, y, z)$$

avec

$$\sigma_{n(+)}^z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_{n(+)}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_{n(+)}^y = \frac{1}{i\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

et

$$\sigma_{n(-)}^d = (\sigma_{n(+)}^d)^\dagger$$

On montre ainsi facilement que :

$$S_n^d(\lambda) = S_n^d \quad ; \quad \sigma_{n(+)}^d(\lambda) = e^{\lambda J} \sigma_{n(+)}^d \quad ; \quad \sigma_{n(-)}^d(\lambda) = e^{-\lambda J} \sigma_{n(-)}^d$$

Ceci nous permet d'obtenir simplement $\mathcal{H}_1(\lambda)$:

$$\mathcal{H}_1(\lambda) = \frac{\gamma J}{4} \sum_n \left(\sum_{\ell=-2}^2 \mathcal{H}_{\frac{\ell}{2}}^n e^{\frac{\ell}{2} \lambda J} \right)$$

avec

$$\mathcal{H}_{\frac{\ell}{2}}^n = \mathcal{H}_{(-\frac{\ell}{2})}^{n\dagger}$$

$$\mathcal{H}_0^n = \overrightarrow{S}_n \cdot \overrightarrow{S}_{n+1} - \left(\overrightarrow{\sigma}_{n(+)} \cdot \overrightarrow{\sigma}_{n+1(-)} + \overrightarrow{\sigma}_{n(-)} \cdot \overrightarrow{\sigma}_{n+1(+)} \right)$$

(IV-46)

$$\mathcal{H}_1^n = \overrightarrow{\sigma}_{n(+)} \cdot \overrightarrow{S}_{n+1} - \overrightarrow{\sigma}_{n+1(+)} \cdot \overrightarrow{S}_n$$

$$\mathcal{H}_2^n = - \overrightarrow{\sigma}_{n(+)} \cdot \overrightarrow{\sigma}_{n+1(+)}$$

Les opérateurs $\sigma_{n(+)}^\alpha$; $\sigma_{n(-)}^\alpha$ représentent en réalité des opérateurs de création ou d'annihilation d'un état triplet excité (exciton^{*}), sur le site n avec la composante de spin α ($\alpha = 0 ; +1 ; -1$)

Les propriétés essentielles des opérateurs introduits ci-dessus sont les suivantes :

$$1^\circ) \quad \sigma_{n(+)}^\alpha \sigma_{n(+)}^\beta = \sigma_{n(-)}^\alpha \sigma_{n(-)}^\beta = 0$$

$$2^\circ) \quad \sigma_{n(-)}^\alpha \sigma_{n(+)}^\beta = \delta_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$

$$(IV-47) \quad 3^\circ) \quad \sum_{\alpha} \sigma_{n(+)}^\alpha \sigma_{n(+)}^\alpha = \frac{1}{2} \overrightarrow{S}_n \cdot \overrightarrow{S}_n$$

$$4^\circ) \quad S_n^\alpha \sigma_{n(+)}^\beta = [S_n^\alpha, \sigma_{n(+)}^\beta] = i \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} S_n^\gamma \sigma_{n(+)}^\delta$$

$$\sigma_{n(+)}^\alpha S_n^\beta = [\sigma_{n(+)}^\alpha, S_n^\beta] = i \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \sigma_{n(+)}^\delta S_n^\gamma$$

* Le terme "exciton" a été introduit, pour les sels de TCNQ, par Mc. Connell⁽²¹⁻¹⁷⁾
 Il est couramment employé dans la littérature. Nous l'utiliserons de préférence lorsque nous tiendrons compte des couplages du système électronique avec les phonons du réseau.

$\alpha, \beta = (x, y, z)$ $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker

$\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} = +1$ dans l'ordre (x, y, z) , (-1) si l'ordre n'est pas respecté et 0 si deux ou trois indices sont égaux.

Pour les propriétés d'équilibre on obtient facilement :

$$\begin{aligned} * & \langle \sigma_{m(+)}^{\alpha} \rangle = \langle \sigma_{m(-)}^{\alpha} \rangle = 0 \\ (IV-48) \quad * & \langle \sigma_{m(+)}^{\alpha} \sigma_{m(+)}^{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \overline{I}_0 \\ * & \langle \sigma_{m(-)}^{\alpha} \sigma_{m(+)}^{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \overline{I}_0 e^{\beta J} \end{aligned}$$

b) Calcul du coefficient de diffusion

L'Hamiltonien (IV-40) étant isotrope seule la composante $\alpha = z$ des opérateurs sera utilisée, ce qui signifie que la dynamique est représentée par l'ensemble des 3 N opérateurs.

$$\left\{ \sigma_m^z, \sigma_{m(+)}^z, \sigma_{m(-)}^z \right\} = \left\{ B_{\alpha} \right\}$$

Nous pouvons écrire des équations cinétiques rigoureuses pour les fonctions de corrélation $\langle B_{\alpha} B_{\beta}(t) \rangle = \overline{\sigma}_{\alpha\beta}(t)$ conformément au chapitre I.

Les propriétés d'équilibre sont données par la matrice

$$(IV-49) \quad \chi_{\alpha\beta} = \langle B_{\alpha} B_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha(-\beta)} \langle B_{\alpha} B_{-\alpha} \rangle$$

La dernière expression provient des propriétés des opérateurs introduits précédemment pour notre problème spécifique en adoptant la convention :

$$\alpha \begin{pmatrix} (+) m \\ (-) m \\ n \end{pmatrix} \longleftrightarrow (-\alpha) \begin{pmatrix} (-) m \\ (+) m \\ n \end{pmatrix}$$

Il vient :

$$(IV-50) \quad (\gamma_{\alpha\beta})^{-1} = \int_{\alpha(-\beta)} (\langle B_{-\alpha} B_{\alpha} \rangle)^{-1}$$

En reportant cette expression dans (I-25)(I-23) nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Xi_{\gamma}^{(\pm)}(t) = \sum_{\gamma} \left\{ i \frac{\langle B_{\alpha} \chi B_{\gamma} \rangle}{\langle B_{\gamma} B_{\gamma} \rangle} \Xi_{\gamma}^{(\pm)}(t) - \int_0^t \frac{\langle B_{\alpha} \chi (1-P) e^{-i(1-P)\chi(t-\tau)} (1-P)\chi B_{\gamma} \rangle}{\langle B_{\gamma} B_{\gamma} \rangle} \Xi_{\gamma}^{(\pm)}(\tau) d\tau \right\}$$

En passant dans l'espace des $\vec{q}$ conformément aux définitions (IV-14) et (IV-15) et en prenant soin de distinguer dans les indices (α) le site n de la composante (o) ; (+) ; (-), nous obtenons :

$$(IV-51) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Xi_{\vec{q}}^{\alpha\beta}(t) &= \sum_{\gamma=0, (+), (-)} \left(i \omega_{\vec{q}}^{\alpha\gamma} \Xi_{\vec{q}}^{\gamma\beta}(t) - \int_0^t G_{\vec{q}}^{\alpha\gamma}(t-\tau) \Xi_{\vec{q}}^{\gamma\beta}(\tau) d\tau \right) \\ \omega_{\vec{q}}^{\alpha\gamma} &= \frac{1}{N} \frac{\langle B_{\vec{q}}^{\alpha} \chi B_{-\vec{q}}^{\gamma} \rangle}{\langle B_{\vec{m}}^{\alpha} B_{\vec{m}}^{\gamma} \rangle} = \frac{\sum_n \langle B_{\vec{m}}^{\alpha} \chi B_{\vec{m}}^{\gamma} \rangle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{\vec{m}} - \vec{r}_{\vec{m}})}}{\sum_n \langle B_{\vec{m}}^{\alpha} B_{\vec{m}}^{\gamma} \rangle} \end{aligned}$$

$$G_{\vec{q}}^{\alpha\gamma}(t) = \frac{1}{N} \frac{\langle B_{\vec{q}}^{\alpha} \chi (1-P) e^{-i(1-P)\chi t} (1-P)\chi B_{-\vec{q}}^{\gamma} \rangle}{\langle B_{\vec{m}}^{\alpha} B_{\vec{m}}^{\gamma} \rangle}$$

α, β, γ , n'ont ici que trois valeurs distinctes (0) pour S^z , (+) pour $\sigma_{(+)}^z$, (-) pour $\sigma_{(-)}^z$.

Pour calculer les fréquences $\omega_{\vec{q}}^{\alpha\beta}$ nous tenons compte du fait que $\gamma \ll 1$; ceci permet de négliger les déplacements en fréquence provenant des corrélations proportionnelles à γJ devant ceux proportionnels à J ce

.../...

qui revient à retenir dans le Liouvillien $\mathcal{L}$ seulement la partie $\mathcal{L}_0$ qui correspond à $\mathcal{H}_0$. Moyennant cette hypothèse nous obtenons :

$$\mathcal{L}_0 B_m^{\alpha} = \hbar^{-1} [\mathcal{H}_0, B_m^{\alpha}]$$

En utilisant les propriétés de commutation (IV-47) :

$$\mathcal{L}_0 B_m^{\alpha} = \hbar^{-1} J^{\alpha} B_m^{\alpha}$$

(IV-52)

soit :
$$\omega_q^{\alpha\gamma} = -\alpha J^{\alpha} \hbar^{-1} \delta_{\alpha\gamma}$$

(IV-53)
$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_q^{\alpha\beta}(t) = -i\alpha J^{\alpha} \hbar^{-1} \varphi_q^{\alpha\beta}(t) - \sum_{\gamma} \int_0^t G_q^{\alpha\gamma}(t-\tau) \varphi_q^{\gamma\beta}(\tau) d\tau$$

Avant de poursuivre le calcul, examinons de plus près les fonctions que nous cherchons à calculer, soit :

$$R_{2m}^{\tau}(t) = \langle \mathcal{J}_{2m}^{\tau} \mathcal{J}_{2m}^{\tau}(t) \rangle$$

(IV-54)
$$R_{2m}^{\tau}(t) = \frac{1}{4} \langle (\mathcal{S}_m^{\tau} + \mathcal{T}_m^{\tau})(\mathcal{S}_m^{\tau} + \mathcal{T}_m^{\tau})(t) \rangle$$

où
$$\mathcal{T}_m^{\tau} = \mathcal{T}_m^{\tau}(t) + \mathcal{T}_m^{\tau}(\tau) \quad \text{après développement il vient :}$$

$$R_{2m}^{\tau}(t) = \frac{1}{4} \left\{ \langle \mathcal{S}_m^{\tau} \mathcal{S}_m^{\tau}(t) \rangle + \langle \mathcal{T}_m^{\tau} \mathcal{T}_m^{\tau}(t) \rangle \right\} \quad \text{puisque}$$

pour des raisons de symétrie nous avons :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S}_m^{\tau} \mathcal{T}_m^{\tau}(t) \rangle &= \langle (\mathcal{J}_{2m}^{\tau} + \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau})(\mathcal{J}_{2m}^{\tau} - \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau})(t) \rangle \\ &= \langle \mathcal{J}_{2m}^{\tau} \mathcal{J}_{2m}^{\tau}(t) \rangle - \langle \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau} \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau}(t) \rangle \\ &\quad + \langle \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau} \mathcal{J}_{2m}^{\tau}(t) \rangle - \langle \mathcal{J}_{2m}^{\tau} \mathcal{J}_{2m-1}^{\tau}(t) \rangle \\ &= 0 \quad \text{et} \quad \langle \mathcal{T}_m^{\tau} \mathcal{S}_m^{\tau}(t) \rangle = 0 \end{aligned}$$

L'énergie Zeeman électronique est, dans notre modèle le plus petit paramètre du problème, le domaine de fréquences qui nous intéresse est celui pour lequel $\omega \ll J\hbar^{-1}$ et $\gamma J\hbar^{-1}$. Comme première information, examinons $R_{2n}^Z(t)$ pour $\gamma = 0$.

$$R_{2n}^{Z(\gamma=0)}(t) = \frac{1}{4} \left(\Gamma_0 + e^{i\hbar^{-1}Jt} \frac{1}{1+3e^{-\beta J}} + e^{-i\hbar^{-1}Jt} \frac{e^{-\beta J}}{1+3e^{-\beta J}} \right)$$

$\tilde{R}_{2n}^{Z(\gamma=0)}(\omega)$ est donc la somme de trois fonctions $\delta(\omega)$ centrées en $\omega = -J\hbar^{-1}$, 0 ; $+J\hbar^{-1}$.

Dans la mesure où $\gamma \ll 1$, on peut raisonnablement supposer que le fait de prendre en compte la partie $\mathcal{H}_1$ de l'Hamiltonien se traduira par un élargissement des trois raies de l'ordre de $\gamma J\hbar^{-1}$. Le comportement de $\tilde{R}^Z(\omega)$ pour ω tendant vers zéro sera essentiellement déterminé par le pic centré en $\omega = 0$ provenant de la fonction $\Gamma^Z(t) = \langle S_n^Z S_n^Z(t) \rangle$

Ainsi nous pouvons faire l'approximation :

$$(IV-54') \quad R_{2n}^Z(t) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{4} \Gamma_{2n}^Z(t)$$

Nous définissons donc les fonctions de corrélation suivantes :

$$\overline{\sigma}_q^{(00)}(t) = \Gamma_q^Z(t) = \frac{1}{N} \langle S_q^Z S_{-q}^Z(t) \rangle$$

$$\overline{\sigma}_q^{(0\pm)}(t) = \overline{\sigma}_q^{(\pm 0)}(t) = 0$$

(IV-55)

car les propriétés de symétrie font que toutes les fonctions du type $\langle S \quad \sigma(t) \rangle$ sont nulles.

$$\overline{\sigma}_q^{(+ -)}(t) = \overline{\sigma}_q^{(- +)}(t) = \frac{1}{N} \langle \sigma_q^{(+)} \sigma_{-q}^{(-)}(t) \rangle$$

$$\overline{\sigma}_q^{(- +)}(t) = \overline{\sigma}_q^{(+ -)}(t) = \frac{1}{N} \langle \sigma_q^{(-)} \sigma_{-q}^{(+)}(t) \rangle$$

.../...

Nous supposons en outre que $\Gamma_q^{(\pm\pm)}(t) = \sum_q^{(\mp\mp)}(t) = 0$

Cette hypothèse est rigoureuse à $t = 0$ et doit pouvoir également se justifier par les propriétés de symétrie.

Pour éliminer le déplacement en fréquence dans les équations relatives aux $\sum_q(t)$ nous poserons :

$$(IV-56) \quad \sum_q^{(\alpha;- \alpha)}(t) = e^{i \alpha \frac{1}{\hbar} J t} \sum_q^{(\alpha;- \alpha)}(t)$$

Compte tenu de ces nouvelles définitions nous pouvons à partir de (IV-53), (IV-51) écrire les équations cinétiques pour $\Gamma_q^2(t)$ et $\sum_q^{(\alpha;- \alpha)}(t)$. Nous obtenons :

$$(IV-57) \quad \begin{aligned} (a) \quad \frac{\partial}{\partial t} \Gamma_q^2(t) &= - \int_0^t G_q(t-\tau) \Gamma_q^2(\tau) \\ (b) \quad \frac{\partial}{\partial t} \sum_q^{(\alpha;- \alpha)}(t) &= - \int_0^t K_q^{(\alpha;- \alpha)}(t-\tau) \sum_q^{(\alpha;- \alpha)}(\tau) \end{aligned}$$

avec

$$(IV-58) \quad G_q(t) = \frac{1}{N} \frac{\langle S_q^z \chi(1-P) e^{-i(1-P)\chi t} (1-P) \chi S_q^z \rangle}{\langle (S_m^z)^2 \rangle}$$

$$K_q^{(\alpha;- \alpha)}(t) = e^{i \alpha \frac{1}{\hbar} J t} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{\langle \sigma_q^{z(\alpha)} \chi(1-P) e^{-i(1-P)\chi t} (1-P) \chi \sigma_q^{z(-\alpha)} \rangle}{\langle \sigma_m^{\alpha} \sigma_m^{z(-\alpha)} \rangle}$$

Ainsi d'après (IV-57) nous obtenons un système d'équation du type (IV-29). Le coefficient de diffusion relatif à $\Gamma_q^2(t)$ pourra être calculé d'après (IV-31).

Lorsque l'intégrale (IV-31) converge, la valeur de D que nous obtenons sera essentiellement déterminée par le comportement de $G_q(t)$ pour les valeurs de t où $G_q(t)$ ne tend pas encore vers zéro, soit aux temps courts ($\leq (\hbar^{-1}\gamma J)^{-1}$).

Cette remarque nous guidera dans le choix des approximations à faire pour le calcul des noyaux des équations cinétiques (IV-57).

- Ainsi pour ce calcul nous négligerons toutes les fonctions de corrélation nulles à l'origine ($t = 0$) c'est-à-dire que nous ferons :

$$\Gamma_{mm}^z(t) = \sum_{mm}^{(+;-)}(t) = \sum_{mm}^{(-;+)}(t) = 0 \quad \text{pour } n \neq m$$

- Nous remplaçons dans l'expression (IV-58)

$$e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \quad \text{par} \quad e^{-i\mathcal{L}t} \quad \text{voir chapitre I}$$

Le calcul des noyaux est très lourd⁽⁵⁾, nous ne donnerons ici que ses différentes étapes.

1°) Nous utiliserons l'hypothèse du découplage des modes⁽²²⁾ qui permet de ramener les moyennes à quatre opérateurs apparaissant dans (IV-58) en produits de moyennes à deux opérateurs. Chacune de celles-ci est calculée à l'aide de la "Random phase approximation", c'est-à-dire

$$\langle A_{q_1} B_{q_2} \rangle = \delta_{q_1+q_2,0} \langle A_{q_1} B_{-q_1} \rangle$$

2°) Nous utiliserons les approximations (IV-59) qui ont pour conséquences.

$$\begin{aligned} \Gamma_q^z(t) &= \Gamma_q^z(t) = \langle S_m^z S_m^z(t) \rangle \\ \sum_q^{(+;-)}(t) &= \sum_q^{(+;-)}(t) = \langle \sigma_m^{z(+)} \sigma_m^{z(-)}(t) \rangle \end{aligned}$$

3°) L'hypothèse $\gamma \ll 1$ permet de négliger à l'échelle des temps qui nous intéresse $\sim (\hbar^{-1}\gamma J)^{-1}$ tous les termes oscillant à la fréquence $\pm nJ\hbar^{-1}$ (dans (IV-57) $n \neq 0$). Ceci revient à ne retenir dans les noyaux (IV-58)

.../...

que les termes non oscillant, soit pour le noyau $\bar{K}_q^{(+;-)}(t)$ les termes oscillant à $-J\hbar^{-1}$ dans $K_q^{(+;-)}(t)$ et à $+J\hbar^{-1}$ dans $K_q^{(-;+)}(t)$. Ces approximations rendent les deux équations identiques pour $\bar{\sum}_q^{(+;-)}(t)$ et $\bar{\sum}_q^{(-;+)}(t)$. Ainsi en normalisant toutes les fonctions, ce que l'on obtient facilement en multipliant (IV-57-a) par $1/\Gamma_q^Z(0)$ et (IV-57-b) par $\frac{1}{\bar{\sum}_q^{(+;-)}(0)}$ nous sommes ramenés à deux équations puisque :

$$\frac{\bar{\sum}_q^{(+;-)}(t)}{\bar{\sum}_q^{(+;-)}(0)} = \frac{\bar{\sum}_q^{(-;+)}(t)}{\bar{\sum}_q^{(-;+)}(0)}$$

Nous obtenons alors pour le noyau $G_q(t)$:

$$(IV-59) \quad G_q(t) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{(\gamma J)^2}{4} \left(\Gamma_0 y'(t) + \frac{1}{1+3e^{-\beta J}} x'(t) \right) (1 - \cos qa)$$

On a introduit les fonctions de corrélation normalisées :

$$y(t) = \frac{\langle S_n^z S_n^z(t) \rangle}{\langle (S_n^z)^2 \rangle}$$

$$x(t) = e^{i\alpha t \hbar^{-1} J} \frac{\langle \sigma_n^{\pm}(t) \sigma_n^{\mp}(0) \rangle}{\langle \sigma_n^{\pm}(t) \sigma_n^{\mp}(0) \rangle} = e^{-i\alpha t \hbar^{-1} J} \frac{\langle \sigma_n^{\pm}(t) \sigma_n^{\mp}(t) \rangle}{\langle \sigma_n^{\pm}(0) \sigma_n^{\mp}(0) \rangle}$$

qui satisfont les équations couplées suivantes :

$$(IV-60) \quad \frac{\partial}{\partial t} y(t) = - \int_0^t G(t-\tau) y(\tau) d\tau$$

$$\frac{\partial}{\partial t} x(t) = - \int_0^t \bar{K}(t-\tau) x(\tau) d\tau$$

$$(IV-61) \quad G(t) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq G_q(t)$$

$$\bar{K}(t) = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 J^2}{\hbar^2} \frac{e^{-\beta J}}{1+3e^{-\beta J}} x(t), y(t)$$

La solution du système (IV-60) a été obtenue numériquement en fonction du paramètre $\lambda = e^{-\beta J}$ que nous avons fait varier entre 1 et 10^{-2} ; nous obtenons ainsi le noyau $G(t)$ donc $G_q(t)$ par (IV-59) et D par la relation (IV-31).

La courbe de la figure 3 donne la variation de $D/a^2 \gamma \hbar^{-1} J$ en fonction de λ .

Pour $\lambda \leq 0,03$ ($T \leq 0,285 J$) on obtient :

$$(IV-62) \quad D = 2,93 10^{-2} \gamma J \hbar^{-1} a^2 e^{1,55 \beta J}$$

Remarquons que pour $e^{-\beta J} = 0$ ($T = 0$), d'après (IV-61) $\bar{K}(t) = 0$ ainsi $x(t) = x(0) = 1$ soit $G(t) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\gamma^2 J^2}{4} = \text{cte}$

Ainsi $D \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow 0$ en accord avec (IV-62).

Il est important de souligner ici que les approximations faites pour le calcul du noyau cessent d'être valables aux très basses températures. On peut dire qu'elles sont correctes pour $\beta J \sim 1$.

La contribution essentielle au coefficient de diffusion provient, surtout aux basses températures, des opérateurs $\sigma^{(+)}$, $\sigma^{(-)}$ qui correspondent au transfert des états triplets le long de la chaîne.

3 - COUPLAGE EXCITON-PHONON - RENORMALISATION

SOOS et Mc CONNELL⁽²³⁾ ont montré qu'il était possible de tenir compte des vibrations des molécules, en introduisant dans l'Hamiltonien (IV-40) un terme supplémentaire $\mathcal{H}_{\text{exc.ph.}}$ traduisant le couplage exciton-phonon.

FIGURE 3

*Dépendance théorique du coefficient de diffusion en
fonction de la température .*

$$\frac{D}{8J\alpha^2\hbar^{-1}}$$

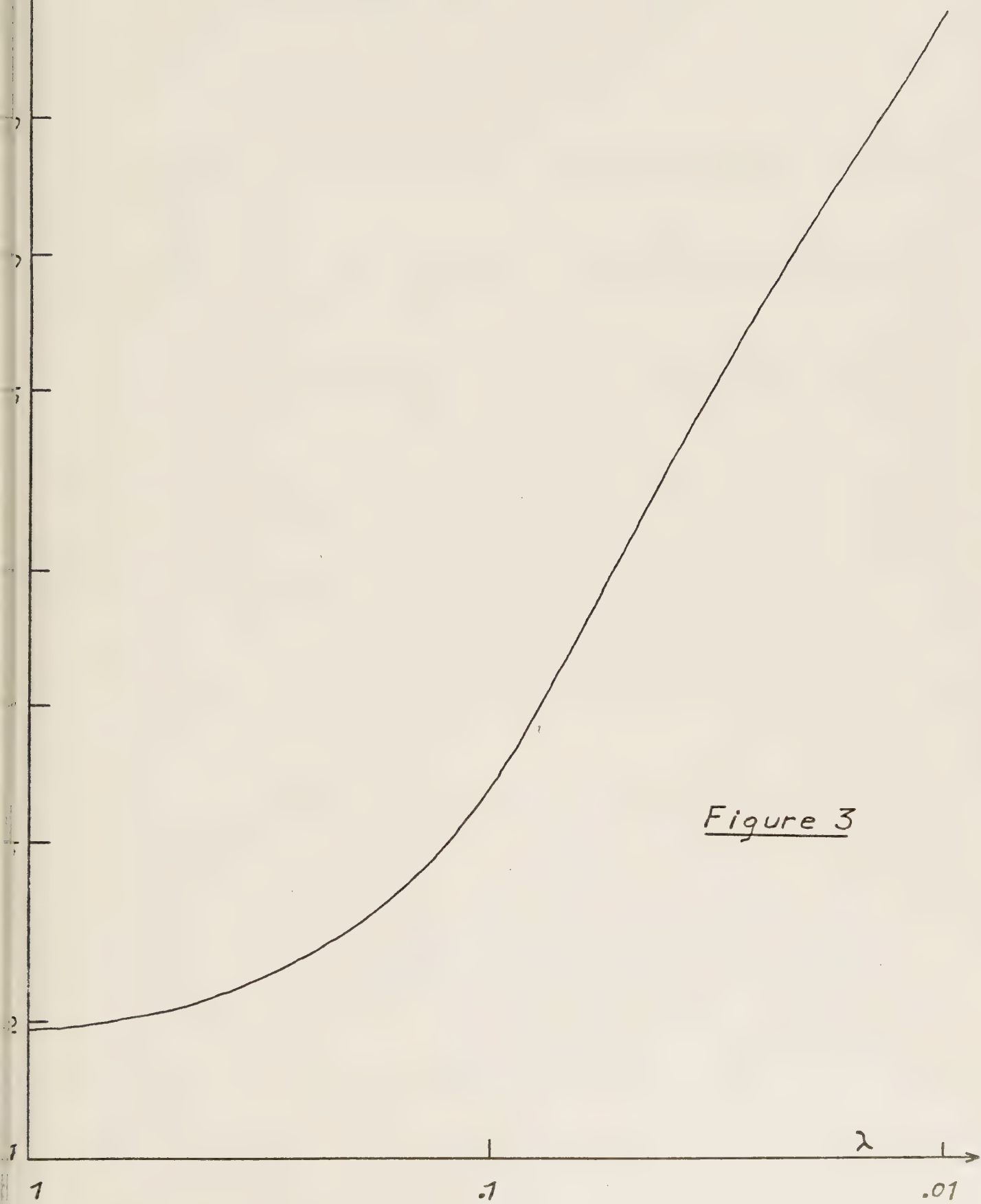


Figure 3

(BJ=0)

(BJ=2.302585)

(BJ=4.60517)

Soit
$$\mathcal{H}_{ex.ph} = \sum_n \left(\frac{\partial J}{\partial x} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{2n} + \frac{\partial \gamma J}{\partial x} \vec{\Delta}_n \cdot \vec{S}_{2n} \right)$$

avec
$$\vec{S}_n = d_{2n} - d_{2n-1}$$

$$\vec{\Delta}_n = d_{2n+1} - d_{2n}$$

d_n étant le déplacement de la $n^{\text{ième}}$ molécule par rapport à sa position d'équilibre .

$\frac{\partial J}{\partial x}$ et $\frac{\partial \gamma J}{\partial x}$ sont les dérivées des deux intégrales d'échange par rapport à la distance intermoléculaire .

Ils ont ainsi défini un Hamiltonien effectif pour les excitons à la température T, en prenant la valeur moyenne relative aux opérateurs de phonons .

$$(IV-63) \quad \langle \mathcal{H}_{ex.ph} \rangle = (J - \Lambda) \sum_n \left(\frac{1}{2} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_n - \frac{3}{4} \right) + \frac{\gamma J}{4} \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} + \left\langle \frac{\gamma J}{4} \right\rangle_{eff} \sum (\text{opérateurs } T_{...})$$

Le nouveau "gap" singulet-triplet est :

$$J_0 = J - \Lambda$$

Λ est appelé énergie de piégeage d'un exciton sur le site n

L'échange entre excitons ne se trouve pas affecté, ce qui n'est pas étonnant puisque l'échange ne modifie pas la répartition des excitons le long de la chaîne . Par contre le transfert d'excitons d'un site à un autre est considérablement modifié . $\langle \frac{\gamma J}{4} \rangle_{eff}$ est inférieur à $\frac{\gamma J}{4}$ et diminue quand la température augmente, les phonons étant d'autant plus "efficaces" que la température est plus élevée . Dans la limite où $\langle \frac{\gamma J}{4} \rangle_{eff} \ll \frac{\gamma J}{4}$ nous obtenons :

$$(IV-64) \quad \langle \mathcal{H}_{ex.ph} \rangle_{eff} = J_0 \sum_n \left(\frac{1}{2} (\vec{S}_n)^2 - \frac{3}{4} \right) + \frac{\gamma J}{4} \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$$

Le coefficient de diffusion correspondant peut dans ce cas être

.../...

calculé par la méthode des moments, mais également par la méthode précédente dans laquelle il suffit de poser $\sum \binom{+}{-} \binom{+}{-} = 0$

Le calcul détaillé est donné en annexe II, nous obtenons :

$$(IV-65) \quad D = \pi a^2 \left(\frac{\gamma J}{4k} \right) \sqrt{\frac{2}{2-1}} \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{1 - \frac{4}{7} \sqrt{10}}} \quad \text{par la méthode des moments.}$$

$$D \approx a^2 \left(\frac{\gamma J}{4k} \right) \sqrt{\sqrt{10}} \quad \text{par la méthode des équations cinétiques.}$$

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparables surtout à température élevée. Pour $\beta J = 0$ nous avons $D_{\text{moment}} \sim 0,8 D_{\text{équ.cin.}}$

Par contre nous voyons que la dépendance en température est inversée par rapport au cas précédent.

Ainsi $D_{\text{(échange entre triplet)}}$ augmente quand la température augmente.

$D_{\text{(déplacement de triplet)}}$ augmente quand la température diminue.

Cette différence de comportement peut être grossièrement interprétée : le déplacement des triplets le long de la chaîne est d'autant plus libre, donc plus rapide, que le nombre des triplets diminue, c'est-à-dire que la température diminue. Au contraire l'échange entre triplets est d'autant plus probable que leur nombre augmente donc que la température augmente.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE T_1

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre R.M.N. à impulsions BRUKER SXP-4-100 à fréquence continuellement variable dans la gamme 4 MHz-100 MHz.

L'unité de traitement du signal a été construite par J. ALIZON⁽²⁴⁾.

Les mesures de T_1 en fonction de la fréquence et de la température sont effectuées sur des échantillons de poudre. Nous avons utilisé la séquence classique ($\pi/2$; $\pi/2$). La première impulsion $\pi/2$ est l'impulsion de préparation, la seconde celle de lecture. Pour le sel de potassium à basse température, nous avons choisi la séquence de saturation ($n \pi/2$, $\pi/2$). Le temps de relaxation étant ≥ 1 s, cette séquence permet un gain de temps appréciable. Le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire Zeeman est exponentiel sur plus de deux décades pour les deux sels étudiés dans toute la gamme expérimentale. La précision des mesures est tout à fait acceptable. Nous présentons un enregistrement typique figure 4. L'ensemble des résultats obtenus est résumé sur les figures 5 à 8.

2 - POLARISATION NUCLEAIRE DYNAMIQUE P.N.D.

a) Appareillage

Le schéma de l'appareillage utilisé est donné figure 9. Il a été construit et mis au point au laboratoire par J.P. BLANC. Pour les mesures de P.N.D. deux spectromètres sont nécessaires, un pour la R.P.E. l'autre pour la R.M.N.; pour ce dernier nous avons utilisé un spectromètre à impulsions à une fréquence nucléaire de 14,6 MHz.

Les caractéristiques du spectromètre R.P.E. sont les suivantes :

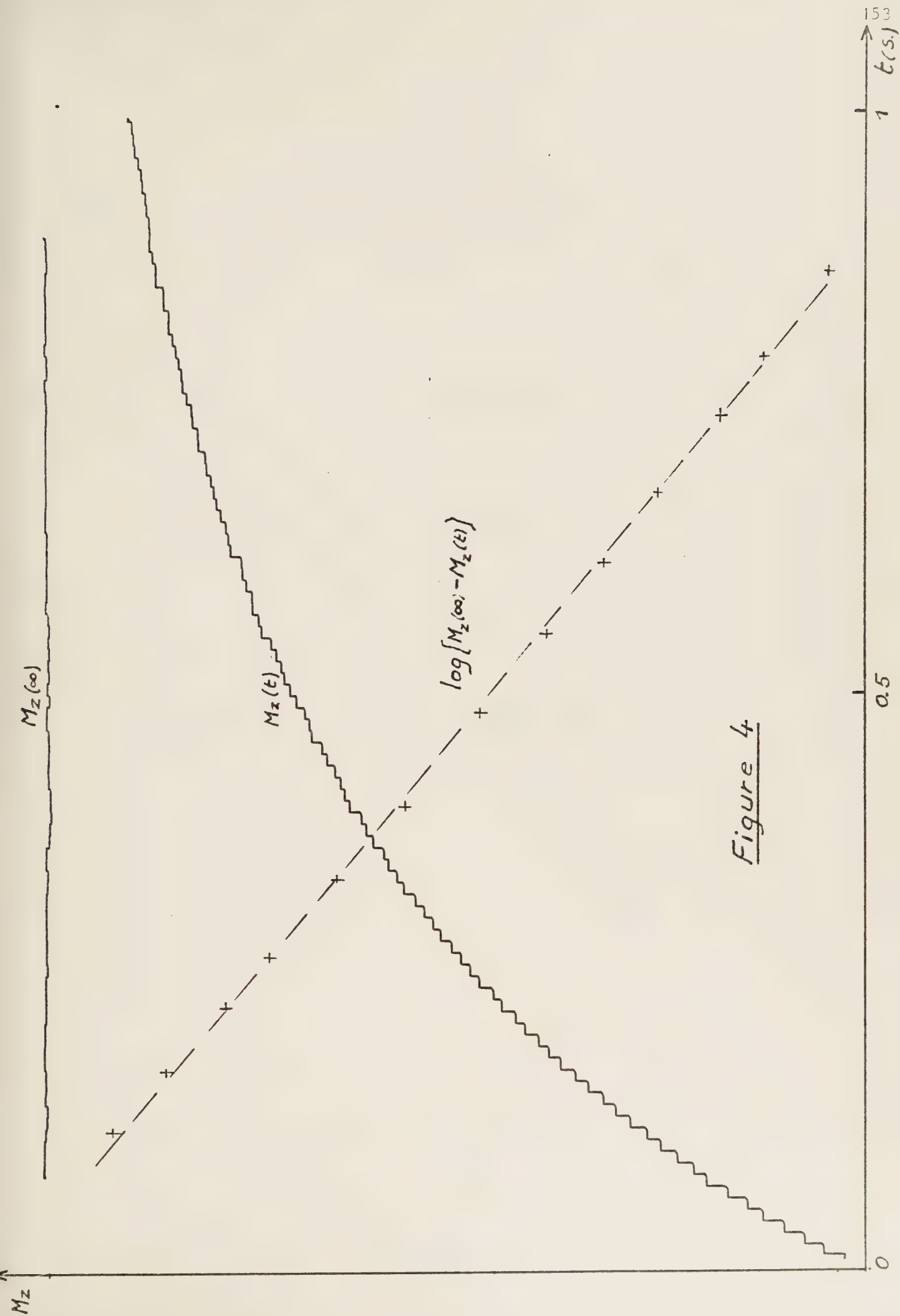
.../...

FIGURE 4

Enregistrement expérimental typique

$$(M_z(t) = M_z(\infty) (1 - e^{-t/T_1}))$$

- $\nu_N = 32,6 \text{ MHz}$
- $T = 21^\circ\text{C}$ ($\frac{1000}{T} = 3,4$)
- Séquence utilisée : $(\pi/2 - \tau - \pi/2)$
- $M_z(t)$ et $M_z(\infty)$ obtenues sans accumulation (directement à la sortie de l'échantillonneur - bloqueur) ;
- échantillon : $\Phi = 9 \text{ mm}$, $L = 20 \text{ mm}$.



FIGURES 5 - 8

Variations expérimentales du temps de relaxation spin-réseau T_1 pour K-TCNQ et Rb(II)-TCNQ en fonction de la température et de la fréquence .

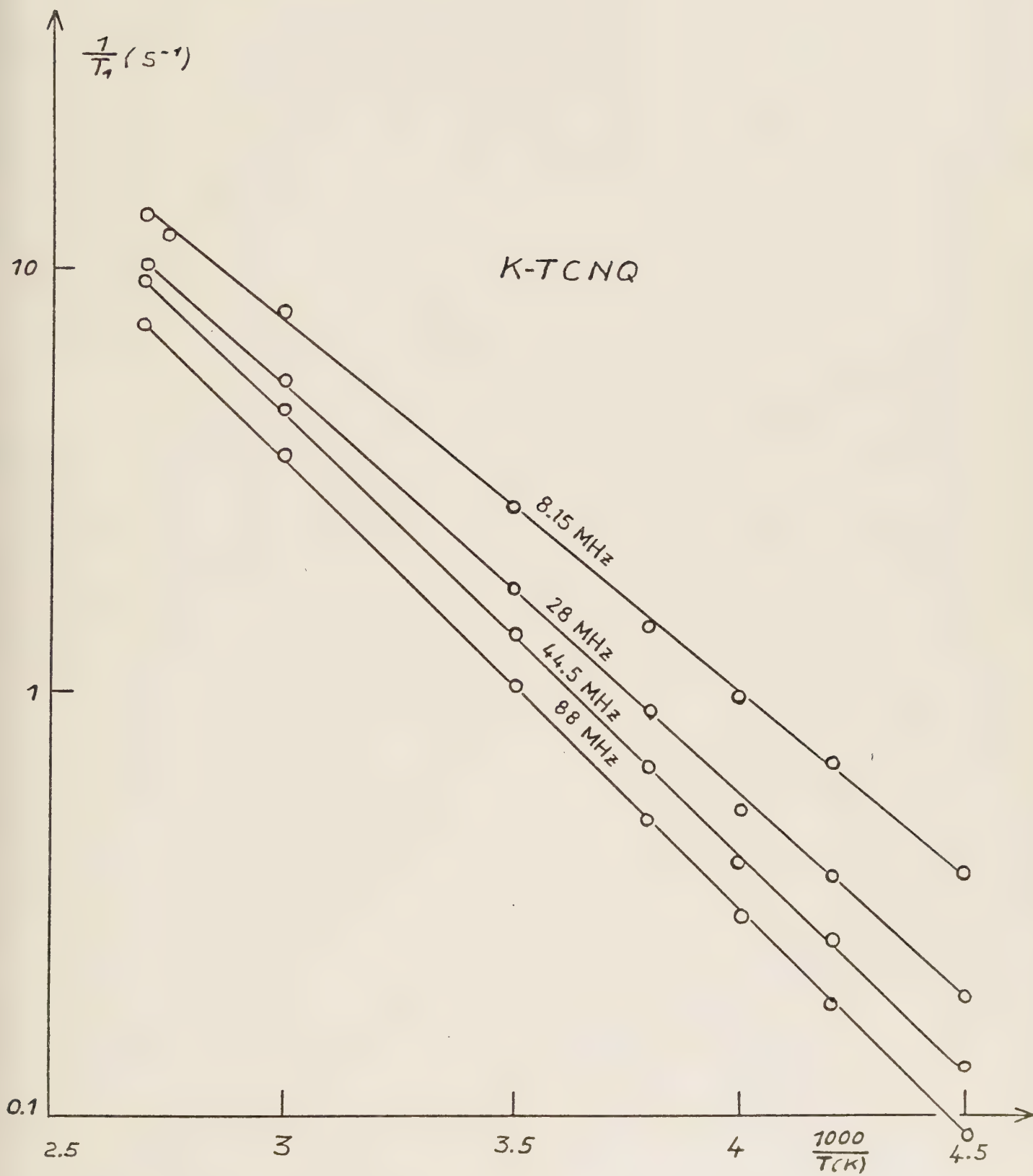
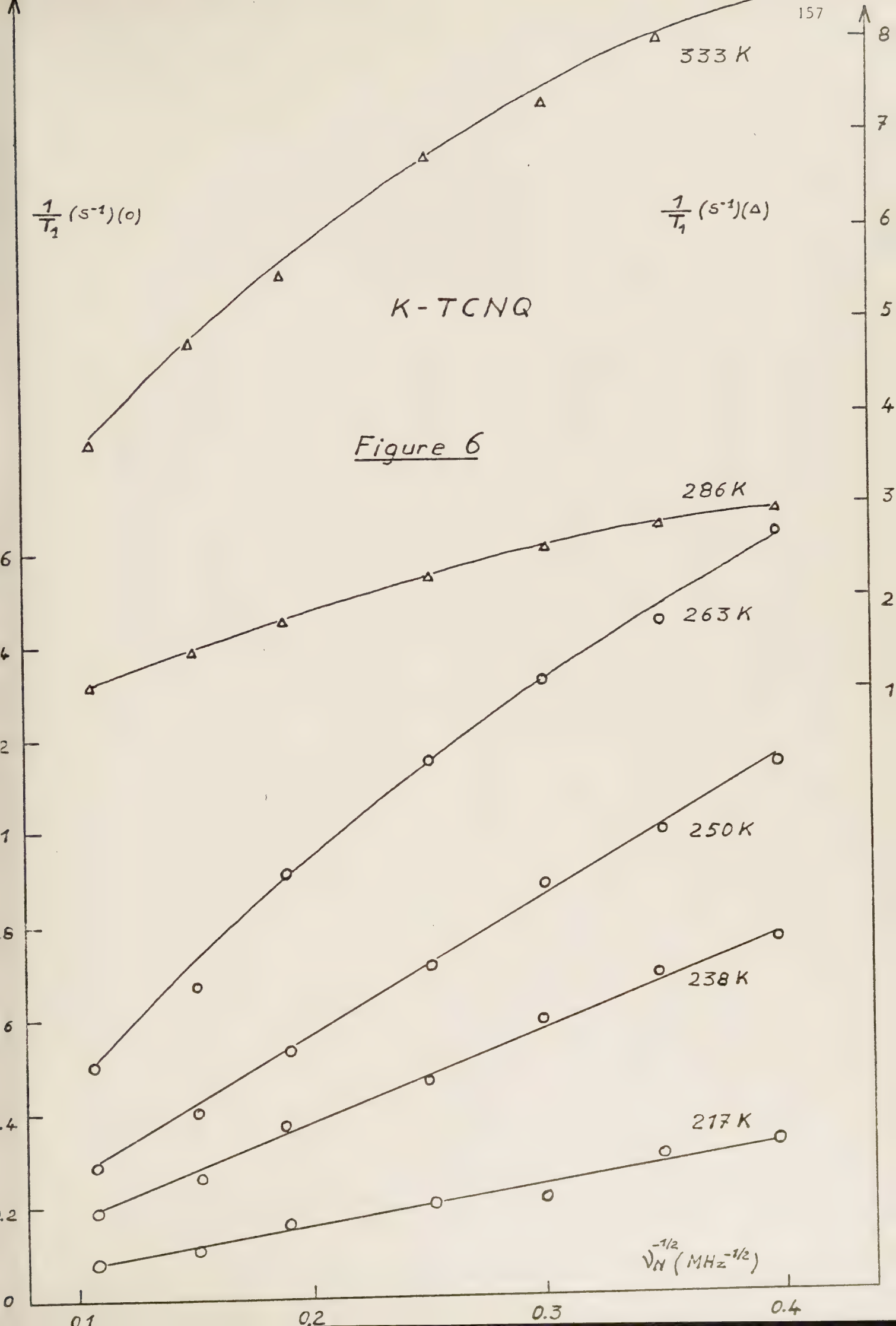
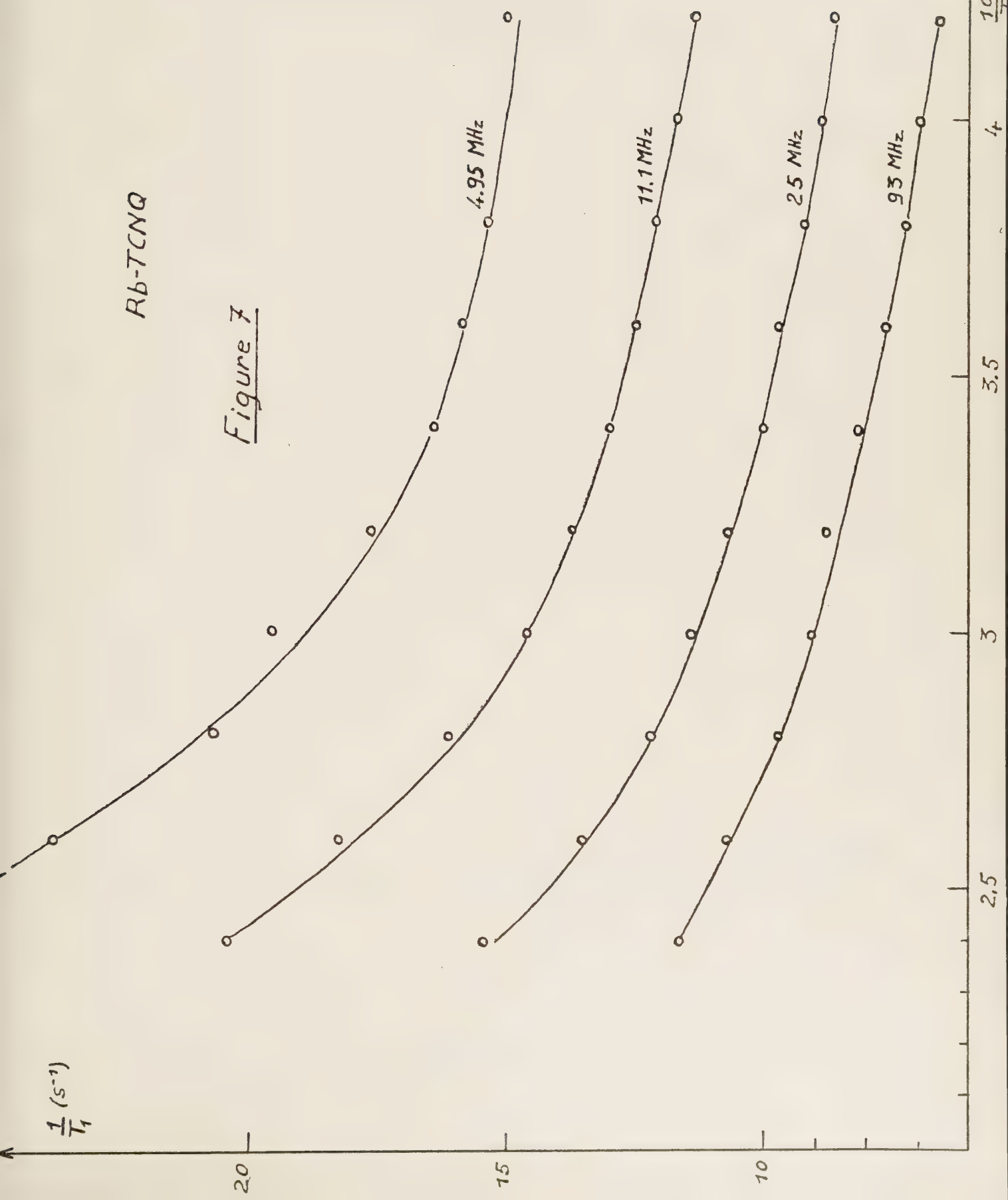


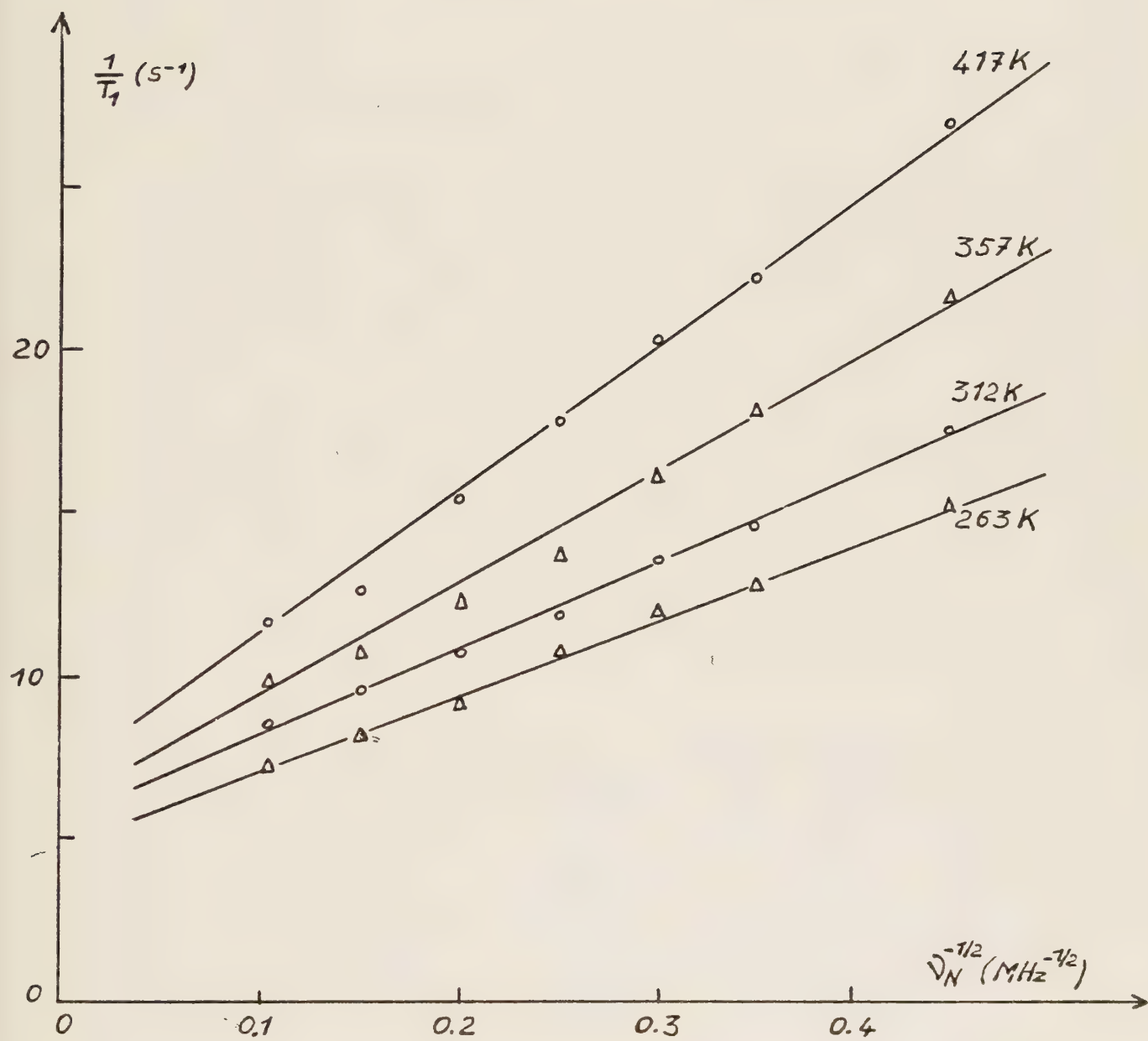
Figure 5



Rb-TCNQ

Figure 7

Rb-TCNQ

Figure 8

- Fréquence électronique, $\nu_S = 9\ 600$ MHz qui correspond à un champ continu $H_0 = 3\ 400$ Gauss .

- La puissance hyperfréquence disponible de 6 watts est obtenue par un klystron et un tube à onde progressive (T.O.P.)

- Nous avons utilisé une cavité cylindrique travaillant dans le mode TE 112 .

b) Résultats obtenus

L'échantillon est le même que celui utilisé pour les mesures de T_1 . Lorsque les niveaux Zeeman sont saturés par la puissance hyperfréquence on observe un accroissement du signal nucléaire . Nous mesurons la dépendance en fonction de la température de cette augmentation c'est-à-dire le paramètre $\varepsilon_{ZI}(\infty)$ introduit au premier chapitre .

En pratique les niveaux Zeeman électroniques ne sont que partiellement saturés ; il s'ensuit que le paramètre $\varepsilon_{zS} \neq 1$. D'après les équations de BLOCH, en présence d'un champ hyperfréquence H_1 nous avons :

$$\varepsilon_{zS}(H_1) = - \frac{\gamma_S^2 H_1^2 T_{1S} T_{2S}}{1 + \gamma_S^2 H_1^2 T_{1S} T_{2S}}$$

La puissance hyperfréquence est proportionnelle à H_1^2 , ainsi pour obtenir l'accroissement nucléaire extrapolé à puissance infinie A_L on porte $\varepsilon_{zI}^{-1}(p)$ en fonction de P^{-1} , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne A_L . Les résultats sont d'autant plus précis que la saturation est importante . Ceci impose que les raies électroniques ne soient pas trop larges, ce qui est le cas pour les sels de TCNQ étudiés ($\sim 0,3$ Gauss). Les résultats obtenus sont représentés figures 10 et 11 .

FIGURE 9

Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures de polarisation nucléaire dynamique (P.N.D.) .

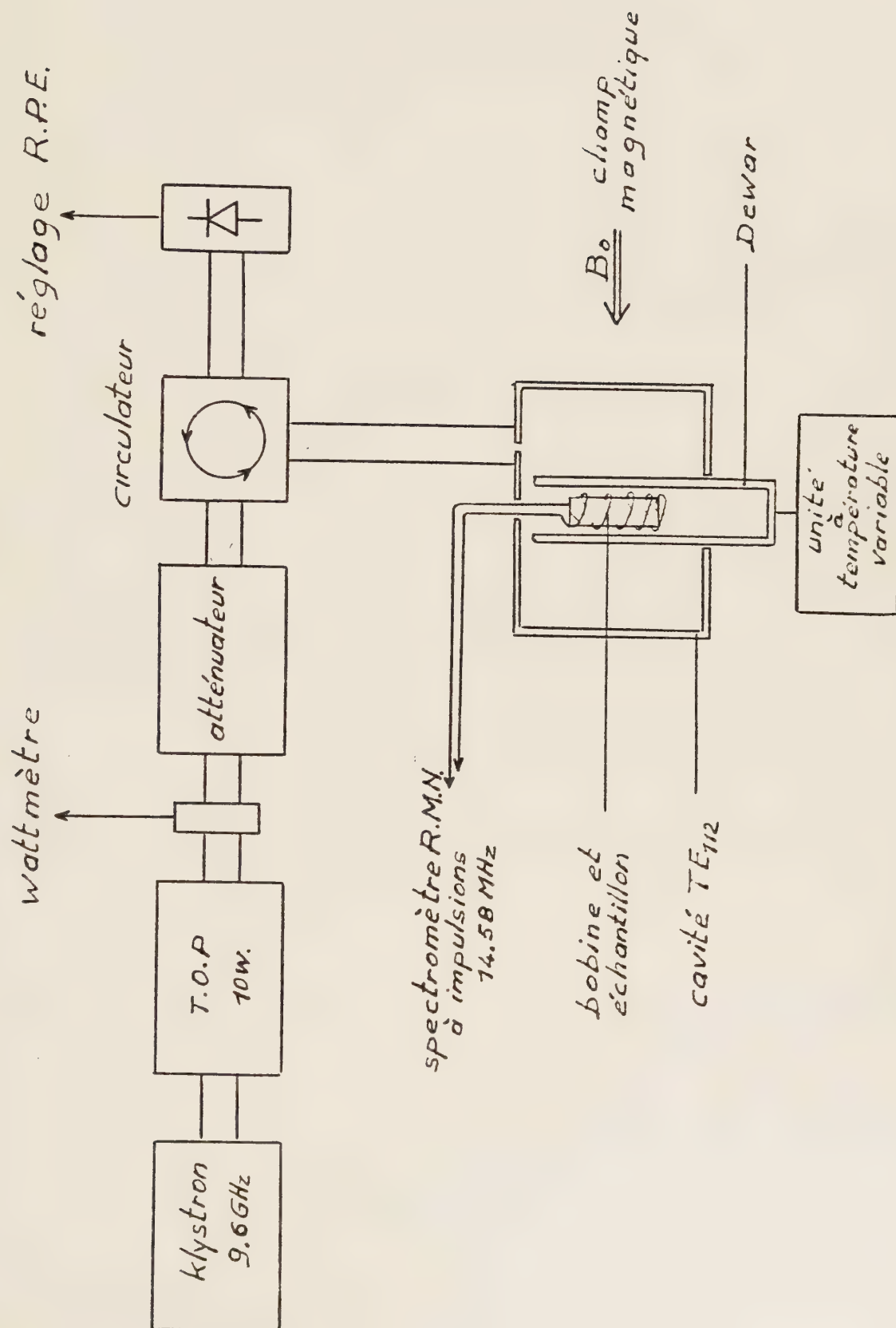


Figure 9

FIGURES 10 et 11

*Variations expérimentales de l'inverse de l'accroissement
du signal nucléaire en fonction de l'inverse de la puissance
hyperfréquence pour différentes températures .*

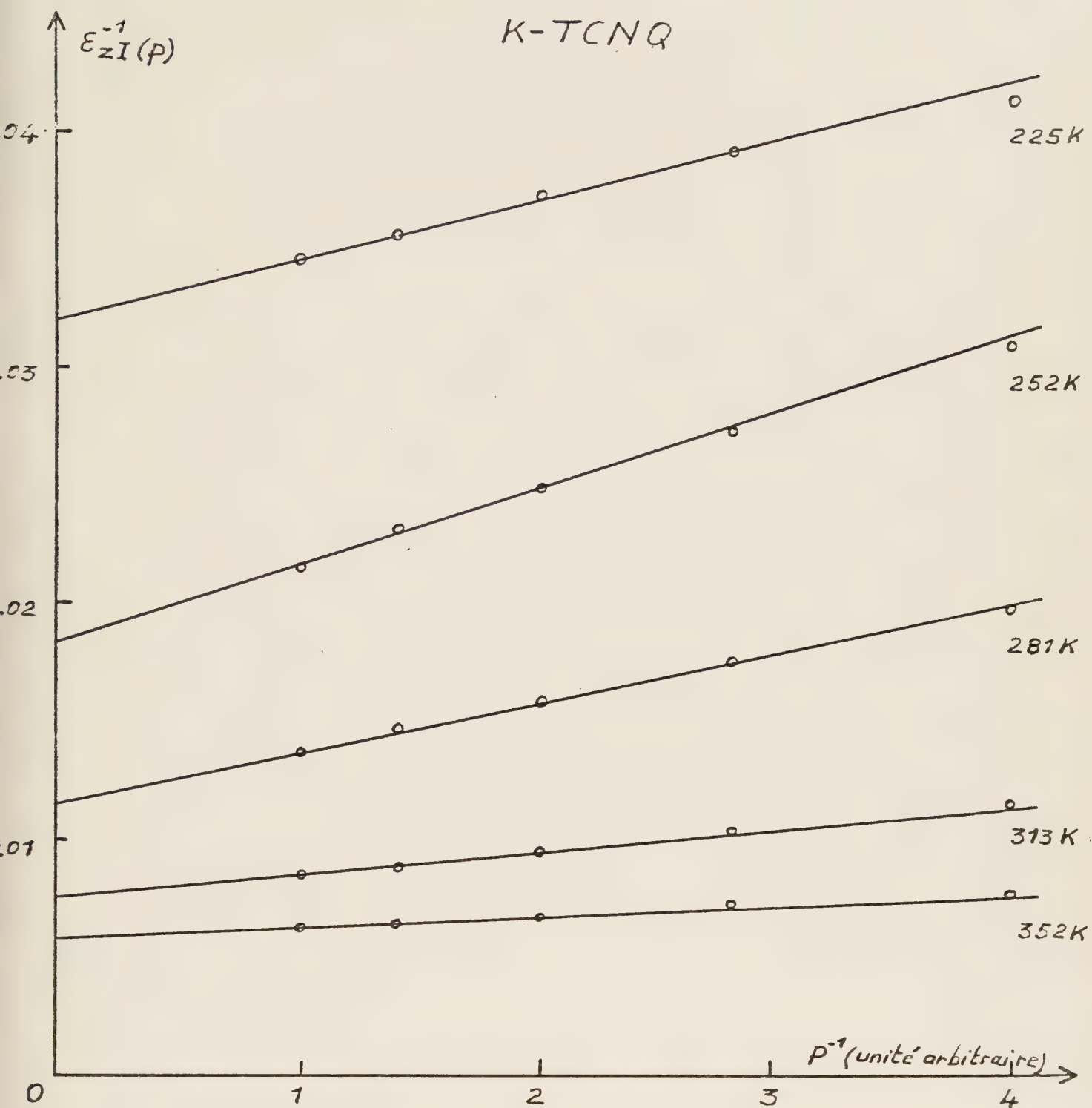


Figure 10

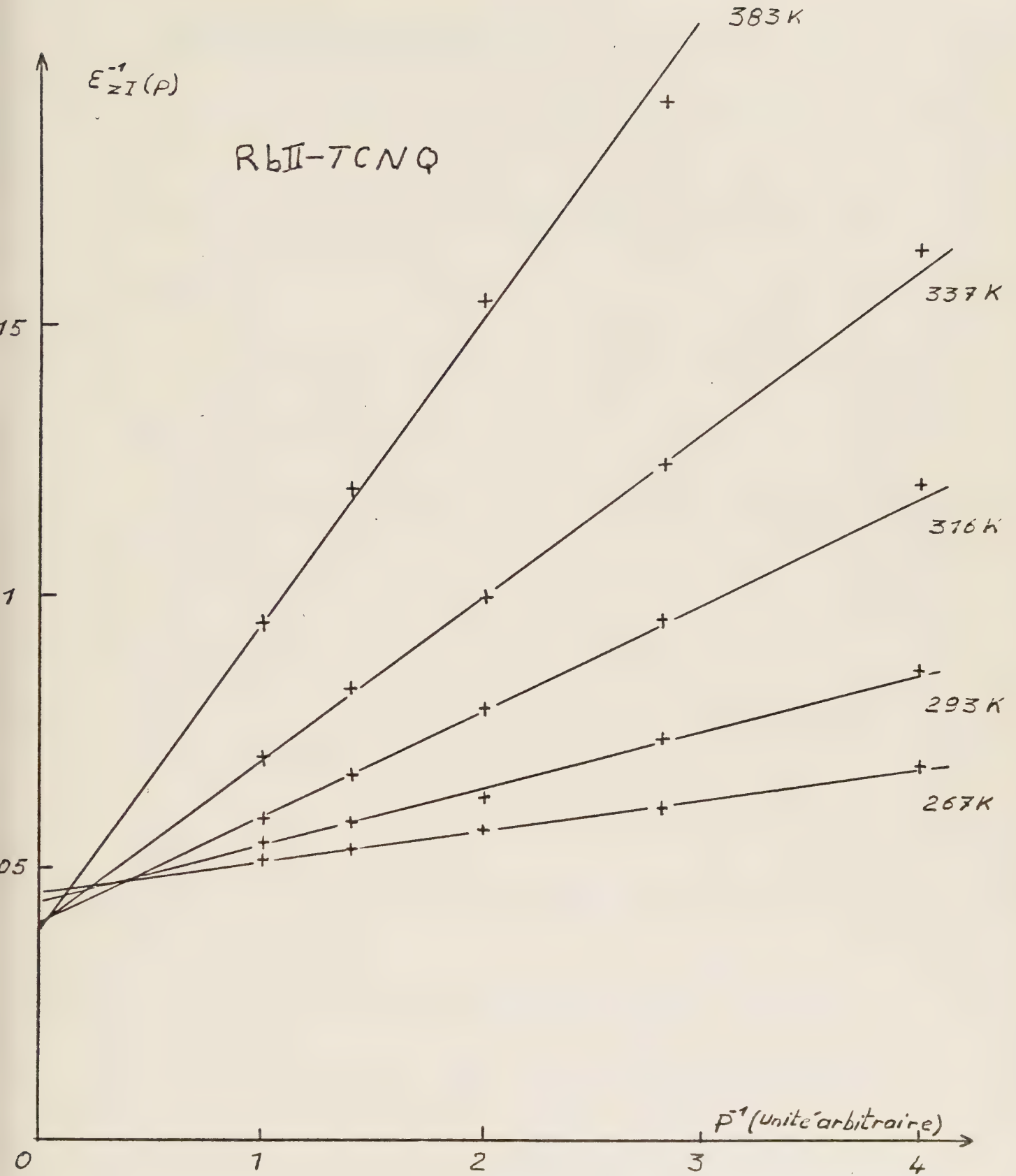


Figure 11

3 - DETERMINATION DES PARAMETRES D et ν_c

D'après les expressions (IV-49) et (IV-50) du chapitre I, nous avons :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi b}{\hbar^2} \left\{ (|A|^2 + |B|^2) \tilde{R}^{(1)}(\omega_s) + |C|^2 \tilde{R}^{(0)}(\omega_s) \right\}$$

(IV-66)

$$A_L = \frac{\omega_s}{\omega_I} \frac{4\pi b}{\hbar^2} \frac{|A|^2 - |B|^2}{1/T_1} \cdot \tilde{R}^{(1)}(\omega_s)$$

avec $\eta \approx 1$ pour les sels simples .

La dépendance en fréquence de $1/T_1$ observée expérimentalement (Figures 6 et 8) permet d'admettre que les $\tilde{R}(\omega)$ ont un comportement caractérisé par les expressions (IV-19) et (IV-22) que nous rappelons ici :

$$(IV-19) \quad \tilde{R}_n^{(1)}(\omega) = \frac{R_{q \rightarrow 0}^{(1)}(t=0)}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2} \omega}$$

$$(IV-22) \quad \tilde{R}_n^{(1), \text{longuee}}(\omega) = \tilde{R}_n^{(1)}(\omega) \sqrt{\frac{\frac{\omega_c}{\omega} + \sqrt{(\frac{\omega_c}{\omega})^2 + 1}}{(\frac{\omega_c}{\omega})^2 + 1}}$$

$R_{q \rightarrow 0}^{(1)}(t=0)$ est reliée à la susceptibilité mesurée par R.P.E. (Figure 9 chapitre III).

D'après les expressions (IV-44) et (IV-54) nous avons :

$$R_{q \rightarrow 0}^{(1)}(t=0) = \frac{1}{4} \Gamma_0$$

En polarisation nucléaire dynamique nous avons obtenu⁽²⁵⁾ des accroissements A_L positifs pouvant atteindre 300 à haute température .

Nous pouvons ainsi raisonnablement supposer que le couplage hyperfin est à prédominance scalaire, ce qui permet de négliger dans les expressions (IV-66) $|B|$ devant $|A|$ et de ne retenir dans $|A|$ que la partie isotrope de l'interaction hyperfine .

Il n'est pas possible par contre de négliger le terme dipolaire $|C|^2 \tilde{R}(\omega_I)$. En effet si nous supposons un comportement diffusif aux fréquences $\nu_I = \omega_I/2\pi$ $\nu_S = \omega_S/2\pi$, nous pouvons écrire d'après (IV-19) :

$$\tilde{R}'(\omega_I) = \sqrt{\frac{\omega_S}{\omega_I}} \tilde{R}'(\omega_S) \simeq 25 \tilde{R}(\omega_S)$$

Bien que $|C|$ soit faible devant $|A|$, les termes $|A|^2 \tilde{R}(\omega_S)$ et $|C|^2 \tilde{R}(\omega_I)$ peuvent être du même ordre de grandeur .

a) Détermination de ν_C

D'après le comportement de $1/T_1$ en fonction de la fréquence, nous pouvons situer la fréquence de coupure par rapport à ω_I et ω_S . En effet d'après (IV-66),

$$* \omega_C \ll \omega_I \text{ entraîne } \frac{1}{T_1} = K \omega^{-1/2}$$

$$* \omega_I \ll \omega_C \ll \omega_S \text{ entraîne } \frac{1}{T_1} = K_1 \omega^{-1/2} + K_2$$

$$* \omega_C \ll \omega_S \text{ entraîne } \frac{1}{T_1} = K_0$$

- Pour le sel de rubidium, seule la deuxième hypothèse est compatible avec les résultats expérimentaux (Figure 8). ω_C est compris entre ω_I et ω_S . De plus d'après les variations expérimentales de $1/T_1$ et les expressions (IV-22) et (IV-66) nous avons :

$$\omega_C(T) \propto \left(\frac{K_1(T)}{K_2(T)} \right)^2$$

ω_C augmente avec la température . On peut situer la fréquence de coupure

$\nu_C = \omega_C/2\pi$ par rapport aux valeurs extrêmes des fréquences d'observation :

$$10^8 \text{ Hz} < \nu_C < 3 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

- Pour le sel de potassium, les mesures de $1/T_1$ en fonction de la température montrent que :

- * pour $T < 250 \text{ K}$, $\omega_C < \omega_I$
- * pour $T > 250 \text{ K}$, $\omega_I < \omega_C \ll \omega_S$

La fréquence de coupure est donc de l'ordre de grandeur de ω_I et augmente lorsque la température croît ; cette conclusion est confirmée par les mesures de polarisation nucléaire dynamique . En effet d'après (IV-66) et (IV-22) nous avons dans l'hypothèse $\omega_I \ll \omega_C \ll \omega_S$

$$A_L(T) = \frac{\omega_S}{\omega_I} \frac{1}{1 + \frac{|C|^2}{2|A|^2} \sqrt{2} \sqrt{\frac{\omega_S}{\omega_C(T)}}}$$

qui augmente lorsque ω_C augmente .

b) Détermination de $\mathcal{D}$

En raison du comportement diffusif de $\tilde{R}^Z(\omega_S)$ et à partir des résultats expérimentaux donnant $A_L \cdot 1/T_1$, nous pouvons déduire de (IV-66) la variation de $\mathcal{D}$ en fonction de la température (Figure 12)

Notons que pour le rubidium, $\mathcal{D}$ peut être obtenu également par la pente de la droite représentant $1/T_1$ en fonction de $\omega^{-1/2}$. Les deux méthodes donnent des résultats comparables .

Pour le sel de potassium, $1/T_1$ n'est pas proportionnel à $\omega^{-1/2}$ dans tout le domaine de températures exploré . Le phénomène de coupure introduit une dépendance en température supplémentaire . Il n'est donc pas possible de définir une seule pente . Le produit $A_L \cdot 1/T_1$ donne par contre directement les variations en température de $\mathcal{D}$.

.../...

FIGURE 12

*Variations expérimentales en fonction de la température
du coefficient de diffusion obtenu par le produit $(A_L \cdot 1/T_1)$.*

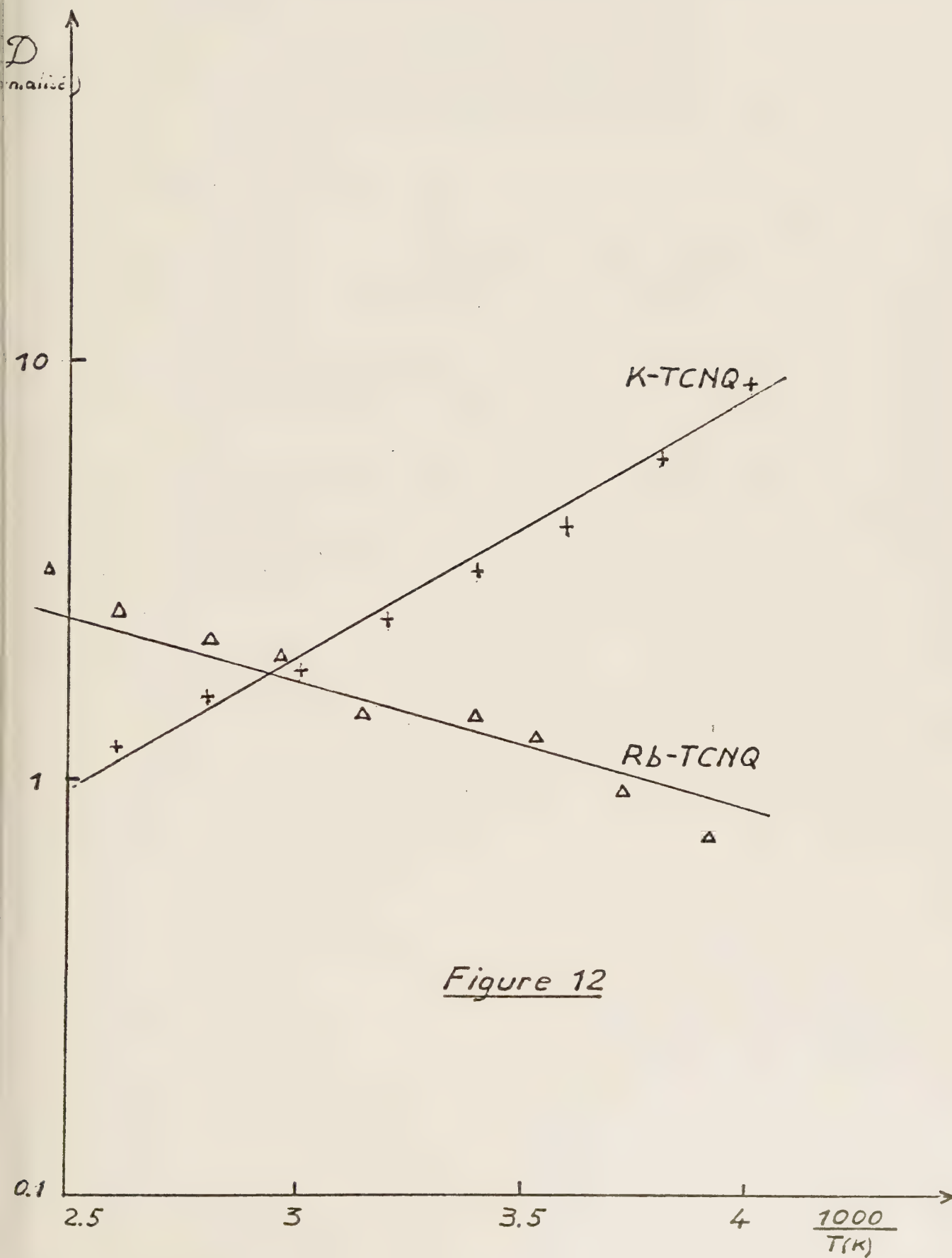


Figure 12

Nous pouvons également obtenir l'ordre de grandeur de $\mathcal{Q}$.
D'après (IV-66) et (IV-19) on a :

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{\omega_s} \left(\frac{|A|^2 / \hbar^2 \cdot \Gamma(0) / \sqrt{2}}{A_L \frac{1}{T_1} \frac{\omega}{\omega_s} i} \right)^2$$

ou à partir de $\frac{1}{T_1}$ seul :

$$(IV-67) \quad \mathcal{Q} = \frac{1}{\omega_s} \left(\frac{|A|^2 / \hbar^2 \cdot \Gamma(0) / \sqrt{2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1(\omega \rightarrow \infty)}} \right)^2$$

Nous avons supposé un modèle isotrope soit :

$$\tilde{R}^{(u)}(\omega) = 2 \tilde{R}^{(v)}(\omega)$$

La constante hyperfine $|A|$ a été obtenue à partir des spectres R.P.E. du TCNQ en solution, nous admettrons que l'ordre de grandeur reste le même dans les sels de TCNQ.

$$|A| = 1,4 - 1,56 \text{ Gauss}^{(26,27)}$$

soit

$$\frac{A}{\hbar} = 2,24 - 2,78 \cdot 10^7 \text{ rd/s}.$$

Nous avons calculé $\mathcal{Q}$ à 263 K pour Rb-TCNQ et à 395 K pour K-TCNQ, la valeur de $\Gamma(0)$ étant sensiblement égale à 0,06 pour les deux sels.

Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau I.

Rb(II)-TCNQ				K-TCNQ	
	1/T ₁		A _L · 1/T ₁		Valeur absolue
	Variation en température	Valeur absolue	Variation en température	Valeur absolue	
ν_C	Augmente légèrement avec la température	510 ⁸ Hz	idem	idem	610 ⁶ Hz à 610 ⁷ Hz
ν_{C}	$\frac{D(T)}{D(263\text{ K})} \approx 14 e^{-\frac{700}{T}}$	0,810 ¹⁴ Hz soit 0,3 ev à 263 K	idem	0,24.10 ¹⁴ Hz soit 0,1 ev. à 263 K	$\frac{D(T)}{D(395\text{ K})} = \frac{1}{41} e^{-\frac{1470}{T}}$ soit 0,13 ev à 395 K

TABEAU I

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

Nous sommes en mesure de comparer les prédictions théoriques du paragraphe IV concernant le coefficient de diffusion intra-chaîne aux résultats expérimentaux résumés dans le tableau I .

En ce qui concerne les variations en fonction de la température nous pouvons raisonnablement conclure que :

- pour les températures inférieures à la température de transition cristalline T_p , le couplage exciton-phonon est peu efficace, la dynamique des spins électroniques provient essentiellement du déplacement des triplets le long de la chaîne .

- pour les températures supérieures à la température de transition cristalline T_p , le couplage avec les phonons devient très efficace . La dynamique des spins le long de la chaîne provient ici essentiellement de l'échange entre triplets .

Nous pouvons également calculer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion que l'on obtiendrait pour ce modèle d'Heisenberg alterné . Pour une concentration en triplets : $\Gamma(o) = 0,06$ on obtient à partir de (IV-62) :

$$D_{e.v.} = 42 (\gamma J)_{e.v.}$$

En comparant avec les résultats expérimentaux du tableau I nous pouvons déduire l'ordre de grandeur du paramètre d'alternation .

Pour K-TCNQ ($J \approx 0,23$ ev) soit $\gamma \sim 0,013$

Pour Rb-TCNQ ($J \sim 0,077$ ev) soit $\gamma \sim 0,1$

Ces résultats sont en parfait accord avec l'existence d'une structure alternée dans K-TCNQ et régulière dans Rb-TCNQ (Chapitre III) .

Une estimation de la fréquence ν_H en dessous de laquelle on peut admettre que le comportement est diffusif peut être obtenue à partir de

.../...

(IV-35) - (II A-6 et 7) soit :

$$\nu_H = 3,18 (\gamma J)_{\text{Hz}}$$

c'est-à-dire $\nu_H \geq 2.10^{12} \text{ Hz}$. La fréquence maximum d'observation est $\nu_S = 6,6 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$, ainsi l'hypothèse d'un comportement diffusif aux fréquences Zeeman électroniques est justifiée .

En ce qui concerne la fréquence de coupure ν_C , les résultats que nous obtenons par R.M.N. sont en parfait accord avec ceux récemment obtenus par T. HIBMA et J. KOMMANDEUR⁽²⁸⁾ sur le sel de Rb(I)TCNQ à partir de l'étude de la largeur et de la forme de raie R.P.E.

Il est cependant très difficile de situer l'origine de cette coupure, dont les causes peuvent être multiples (couplages dipolaires intra et inter-chaînes, couplage d'échange inter-chaînes, effets de "bouts" de chaînes, déplacement réel de charge ...)

Signalons simplement que les couplages dipolaires intra-chaîne conduiraient à une dépendance en fréquence de ν_C également en $\omega^{-1/2}$ ⁽²⁹⁾ ainsi d'ailleurs que le mouvement intra-chaîne des porteurs de charge ⁽³⁰⁻³¹⁾. Par contre tous les couplages inter-chaînes sont indépendants de la fréquence sauf si l'on a une forte anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes ⁽³²⁾ ce qui n'est pas le cas pour les sels que nous étudions .

Nous retenons l'hypothèse que les couplages dipolaires intra-chaîne sont peut-être la cause de la coupure pour K-TCNQ .

D'une part les variations en fonction de la fréquence de $1/T_1$ (Figure 6) au-dessus de 250 K peuvent difficilement être interprétées par une expression du type $\frac{1}{T_1} = K_1 \omega^{-1/2} + K_2$ que l'on devrait avoir si ν_C était indépendant de la fréquence .

D'autre part la largeur de raie R.P.E. est, ramenée en unité de fréquence, du même ordre de grandeur que ν_C .

.../...

Par contre pour Rb-TCNQ nous pensons que la coupure peut être attribuée aux couplages inter-chaînes ; les distances inter-chaînes étant plus faibles pour Rb-TCNQ ($10 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA}$) que pour K-TCNQ ($17 \text{ \AA} - 18 \text{ \AA}$) (Chapitre III). Il faudrait cependant faire des études plus complètes et sur des monocristaux pour conclure définitivement .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALIZON J., BERTHET G., GALLICE J., ROBERT H., 4th International Symposium on the Organic Solid State, Bordeaux (1975)
- (2) ALIZON J., BERTHET G., BLANC J.P., GALLICE J., ROBERT H., Phys. Stat. Sol. (b) 74 , 217 (1976)
- (3) ALIZON J., BERTHET G., BLANC J.P., ROBERT H., Proceedings of the Conference on Organic Conductors and semi-conductors, Siofok (1976)
- (4) ALIZON J., BERTHET G., BLANC J.P., GALLICE J., LIABEUF B., ROBERT H., Proceedings of the XIX Congress Ampere, Heidelberg (1976)
- (5) GILLIS P., ALIZON J., BERTHET G., BLANC J.P., GALLICE J., ROBERT H., RESIBOIS P., Acceptée à Physica (1976-1977)
- (6) ALIZON J., BLANC J.P., GALLICE J., ROBERT H., FABRE J.M., GIRAL L., Acceptée à Phys. Stat. Soli. (1977)
- (7) HONE D.W., RICHARDS P.M., Ann. Rev. Mat. Scien., 4 , 337 (1974)
- (8) KUBO R., TOMITA K., J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954)
- (9) DE LEENER M., Ecole d'été Toulouse (1972)
- (10) BENNETT H.S., MARTIN P.C., Phys. Rev. 138 A , 608 (1965)
- (11) DE GENNES P.G., J. Chem. Phys. Sol. 4 , 223 (1958)
- (12) RESIBOIS P., DE LEENER M., Phys. Rev. 152 , 305 (1966)
- (13) DE LEENER M., RESIBOIS P., Phys. Rev. 152 , 318 (1966)
- (14) RESIBOIS P., DE LEENER M., Phys. Rev. 178 , 806 (1969)
- (15) DE LEENER M., RESIBOIS P., Phys. Rev. 178 , 819 (1969)
- (16) KAWASAKI K., Prog. theor. Phys. (Kyoto), 39 , 1133 (1968)

- (17) LYNDEN-BELL R.M., Mc. CONNELL H.M., J. Chem. Phys. 37, 794 (1962)
- (18) SOOS Z.G., J. Chem. Phys. 43 , 1121 (1965)
46 , 4284 (1967)
- (19) DEVREUX F., Thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble (1973)
- (20) DUGAY M., THOMAS J., Proceedings of the XVII Congress Ampere,
Turku (1972)
- (21) Mc. CONNELL H.M., LYNDEN-BELL R.M., J. Chem. Phys. 36 , 2393 (1962)
- (22) KAWASAKI K., J. Phys. Chem. Solid. 28 , 1277 (1967)
- (23) SOOS Z.G., Mc. CONNELL H.M., J. Chem. Phys. 43 , 3780 (1965)
- (24) ALIZON J., Thèse d'état, Université de Clermont-Ferrand (1974)
- (25) ALIZON J., BLANC J.P., GALLICE J., ROBERT H., C.R. Acad. Sci. Paris,
B 267 , 623 (1974)
- (26) CHESNUT D.B., PHILLIPS W.O., J. CHEM. Phys. 35 , 1002 (1961)
- (27) REIGER P.N., FRAENKEL G.K., J. Chem. Phys. 37 , 2795 (1962)
- (28) HIBMA T., KOMMANDEUR J., Phys. Rev. B 12, 2608 (1975)
HIBMA T., Thèse , Université de Groningen (1974)
- (29) BOUCHER J.P., AHMED BAKHEÏT M., NECHTSCHIEIN M., VILLA M., BONERA G.,
BORSA F., Phys. Rev. B 13, 4098 (1976)
- (30) SODA G., JEROME D., WEGER M., FABRE J.M., GIRAL L., Solid State Commun.
18 , 1417 (1976)
SODA G., JEROME D., WEGER M., FABRE J.M., GIRAL L., BECHGAARD K.,
Proceedings of the Conference on Organic Conductors and semi-conduc-
tors, Siofok (1976)
- (31) SODA G., JEROME D., WEGER M., ALIZON J., GALLICE J., ROBERT H.,
FABRE J.M., GIRAL L., Preprint (1977)
- (32) BUTLER M.A., WALKER L.R., SOOS Z.G., J. Chem. Phys. 64, 3592 (1976)

CONCLUSION

Nous avons montré tout au long de ce mémoire l'intérêt des méthodes R.M.N. pour la caractérisation des matériaux, qu'ils soient à l'état liquide ou solide .

Nous pensons également avoir fait la preuve que la confrontation théorie - expérience n'est pas une chimère en ce domaine . Il ne nous aurait pas été possible sans elle d'obtenir des conclusions aussi précises que celles présentées au chapitre IV .

La R.M.N. a été et est encore très utilisée en milieu liquide . L'étude en fonction de la fréquence du temps de relaxation spin-réseau T_1 que nous avons présentée au chapitre II est un apport complémentaire à la détermination des paramètres caractéristiques des mouvements moléculaires. L'étude aurait été plus complète si nous avions pu mettre en évidence la différence de comportement asymptotique des densités spectrales (en ω^{-2} au lieu de $\omega^{-3/2}$ d'après la théorie classique) .

Nous envisageons de poursuivre cette étude par des mesures de polarisation nucléaire dynamique (P.N.D.) qui, comme nous l'avons montré au chapitre I, donnent directement accès à $\tilde{R}(\omega_S)$ alors que T_1 tend vers une constante pour les fréquences élevées . Les mesures de P.N.D. en fonction de la fréquence ne sont pas actuellement réalisables au Laboratoire ; de plus le radical d.p.p.h. est très difficile à saturer . Nous pensons contourner ces difficultés en étudiant les variations de l'accroissement limite en fonction de la température, et en utilisant d'autres radicaux ; nous pourrions envisager d'utiliser certains sels de TCNQ .

En milieu solide, nous avons pu isoler les "mouvements" intra-chaînes des "mouvements" inter-chaînes, mettant ainsi clairement en évidence les effets dimensionnels (1 d $\rightarrow$ 2 ou 3 d) .

La variation en fonction de la température et la valeur absolue du coefficient de diffusion intra-chaînesont en excellent accord avec nos prévisions théoriques qui correspondent à un modèle de spins localisés (Heisenberg alterné). Nous avons obtenu pour K-TCNQ à 395 K : $\mathcal{D} \sim 1,9 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$ ce qui correspond à $D \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($a = 7,10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) . Le coefficient de diffusion à 300 K que l'on obtient pour TTF-TCNQ, à partir de la vitesse de Fermi ($v_F \sim 1,8 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$) et du libre parcours moyen intra-chaîne $\lambda \sim 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (réf.(30) chapitre IV) est également de $1 \text{ cm}^2/\text{s}$. La différence considérable de conductivité entre K-TCNQ et TTF-TCNQ ($1:10^7$)

.../...

exclut alors la possibilité d'attribuer le mécanisme de diffusion mesuré dans K-TCNQ au mouvement des porteurs de charge . Cette remarque permet de justifier le choix d'un modèle localisé pour décrire le comportement dynamique des spins électroniques dans ces milieux semi-conducteurs .

Des prolongements de cette étude sont actuellement développés par J.P. BLANC et C. THIBAUD, afin de préciser certains points (origine exacte de la coupure, dynamique des électrons dans les sels plus conducteurs..) . Les monocristaux de taille suffisante pour être directement exploitables en R.M.N. sont très difficiles à obtenir . Nous mettons à profit les forts accroissements de P.N.D. pour nous affranchir de cette difficulté (réf. (3) du chapitre IV) et effectuer l'étude de l'anisotropie du T_1 nucléaire .

En R.P.E. nous pensons compléter nos résultats (nombre de centres paramagnétiques, formes de raies) par des mesures du temps de relaxation spin-réseau électronique .

!-!-!-!-!-!-!-!-!-!

ANNEXES

ANNEXE I - A

ANALOGIES - CIRCUITS R.C.

1 - EQUATION D'ETAT

Nous nous intéresserons d'une manière générale à l'évolution dans le temps d'un système mis hors d'équilibre à un instant initial t_0 .

Pour simplifier, nous nous limiterons au régime libre ; pour les systèmes linéaires la connaissance de celui-ci permet de déterminer la réponse à n'importe quel régime forcé.

Pour un système complexe (ordre élevé, grand nombre de variables) l'équilibre sera défini par le nombre minimal d'informations indépendantes nécessaires pour caractériser complètement l'état de ce système.

Ainsi l'état d'un système à l'instant t_0 sera défini comme la somme minimale d'informations sur le passé $t \leq t_0$ nécessaire pour prédire l'avenir. Toutes ces informations sont contenues dans un ensemble de variables que nous noterons $\{x_m\}$ auquel on associe un vecteur $\vec{x}$ appelé vecteur d'état. Si sa dimension est finie on dit que le système est Markovien.

Prenons par exemple le cas d'un système linéaire monovariable d'ordre n . Son comportement sera décrit par une équation différentielle linéaire à coefficient constant du type :

$$(I \ A-1) \quad \sum_{m=0}^n a_m y^{(m)}(t) = 0$$

$$y^{(m)}(t) = \frac{d^m y}{dt^m}$$

.../...

On peut choisir comme vecteur d'état :

$$\vec{x} = \left\{ x_m = \frac{d^m y}{dt^m} \right\} \quad m = 0 \text{ à } n-1$$

on obtient alors un système de n équations :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} x_0(t) &= x_1(t) \\ \frac{d}{dt} x_1(t) &= x_2(t) \\ &\vdots \\ \frac{d}{dt} x_{n-1}(t) &= - \left(\frac{a_{n-1}}{a_n} x_{n-1}(t) + \dots + \frac{a_0}{a_n} x_0(t) \right) \end{aligned}$$

que l'on peut écrire sous une forme condensée :

$$(I \text{ A-2}) \quad \frac{d}{dt} \vec{x}(t) = - \mathcal{L} \vec{x}(t)$$

$\mathcal{L}$ étant une matrice carrée d'ordre n

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & -1 \\ \frac{a_0}{a_n} & \dots & \dots & \dots & \dots & \frac{a_{n-1}}{a_n} \end{bmatrix}$$

(I A-1) peut être généralisée à des systèmes plus complexes avec des coefficients dépendant du temps. $\mathcal{L}$ devient alors un opérateur fonction du temps $\mathcal{L}(t)$.

(I A-2) peut également être écrite sous la forme d'une équation intégrale :

$$\frac{d}{dt} y(t) = - \int_0^t K(t-\tau) y(\tau) d\tau$$

où l'on a introduit le noyau :

$$(I \text{ A-3}) \quad K(t) = \sum_{m=1}^{n-1} \frac{a_{n-m-1}}{a_n} t^{m-1} + \frac{a_{n-1}}{a_n} \delta(t), \quad \dots/\dots$$

Ce type d'équation s'applique de façon générale à tous processus physiques . En effet, le comportement de ceux-ci est non Markovien $n \rightarrow \infty$ (nombre de variables très grand) le noyau $K(\tau)$ est alors une fonction continue . Mais dans la plupart des cas $K(\tau)$ décroît beaucoup plus rapidement que $y(\tau)$. Avec une bonne approximation (I A-3) peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt} y(t) = - \left(\int_0^{\infty} K(\tau) d\tau \right) y(t)$$

et l'on est ramené à un système du premier ordre donc Markovien .

Revenons à l'équation (I A-2), dans le cas général où $\tilde{\mathcal{L}}$ dépend du temps nous obtenons après intégration (Annexe I-B)

$$(I A-4) \quad \vec{x}(t) = e^{-\int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{L}}(\tau) d\tau} \vec{x}(t_0)$$

pour des systèmes invariants $\tilde{\mathcal{L}}(t) = \mathcal{L}$,

$$(I A-5) \quad \vec{x}(t) = e^{-(t-t_0)\mathcal{L}} \vec{x}(t_0)$$

la solution de (I A-5) est évidente si $\mathcal{L}$ est diagonale .

2 - APPLICATION - CIRCUIT R.C.

Considérons le circuit de la figure 1, et intéressons-nous à l'évolution de la tension aux bornes du condensateur ; $v(t)$ à partir de $t = t_0$. L'équation du système s'écrit :

$$RC \frac{d}{dt} v(t) + v(t) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d}{dt} v(t) = - \frac{1}{RC} v(t)$$

Nous obtenons donc une équation de type (I A-2) la plus simple que l'on puisse rencontrer dont la solution est d'après (I A-5):

$$v(t)_{(t \geq t_0)} = v_0 e^{-\frac{t-t_0}{RC}}$$

.../...

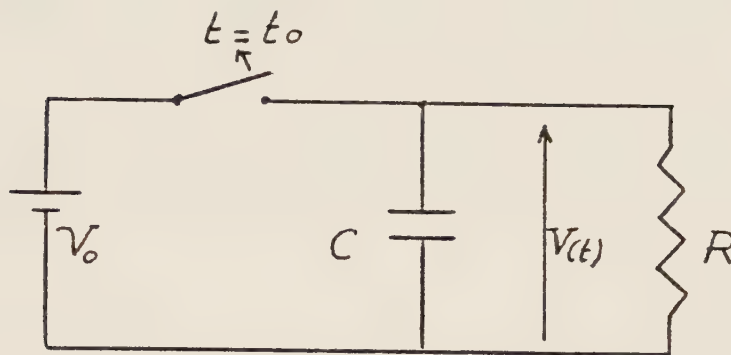


Figure 1

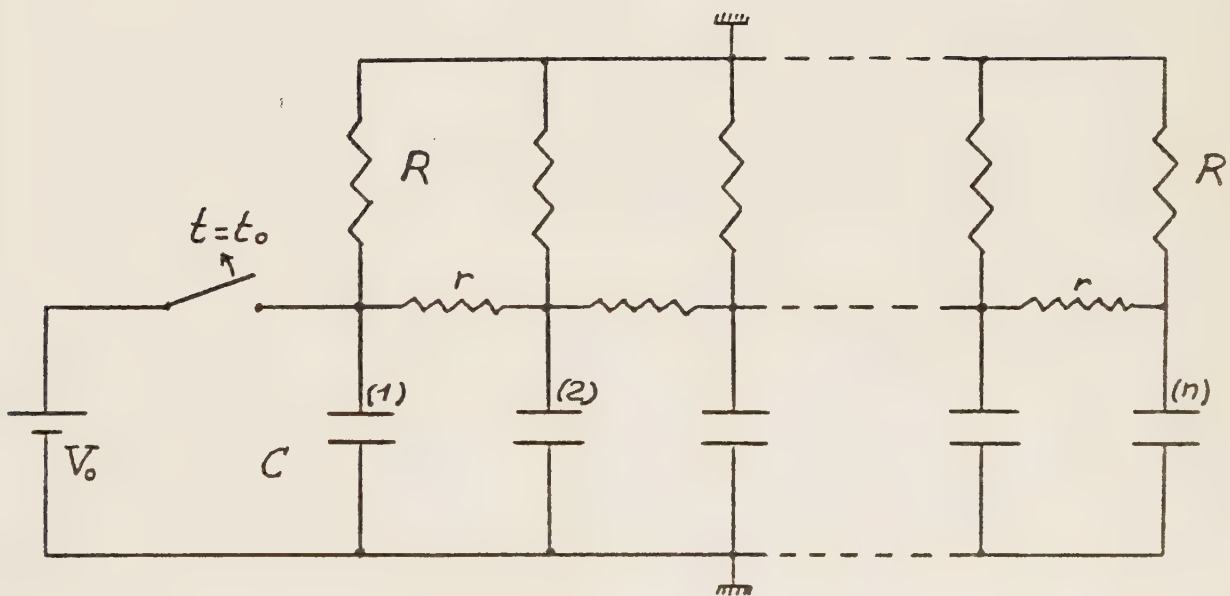


Figure 2

Considérons maintenant N circuits indépendants identiques au précédent ; l'état du système peut être décrit par les N tensions aux bornes de chacun des N condensateurs soit $\vec{V}(t)$ le vecteur d'état correspondant .

En raisonnant de la même façon que précédemment, on peut décrire l'évolution du vecteur d'état à partir de $t = t_0$ par une équation du type (IA-2) avec

$$\mathcal{L} = \frac{1}{RC} \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \text{ soit } \vec{V}(t) = \begin{bmatrix} e^{-\frac{t-t_0}{RC}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{-\frac{t-t_0}{RC}} \end{bmatrix} \vec{V}(t_0)$$

La tension aux bornes de l'un quelconque des condensateurs est donc :

$$V_m(t) = e^{-\frac{t-t_0}{RC}} V_0 \quad (t \geq t_0)$$

Couplons maintenant ces N circuits entre eux (Figure 2) avec $r \ll R$.

Si $r = 0$ on est ramené à l'étude d'un seul système du type de la figure 1 avec $R_{\text{équi}} = R/N$ et $C_{\text{équi}} = NC$ soit $R_{\text{équi}} C_{\text{équi}} = RC$ (même constante de temps).

Par contre si $r \neq 0$ nous voyons qu'à $t = t_0$ les tensions aux bornes des capacités sont différentes . Elles vont dans un premier temps s'égaliser à une valeur égale à la moyenne des tensions initiales en un temps de l'ordre de rc . Ces petites différences seront sans effet sur l'observable $(v_m(t))$ tant que $r \ll R$.

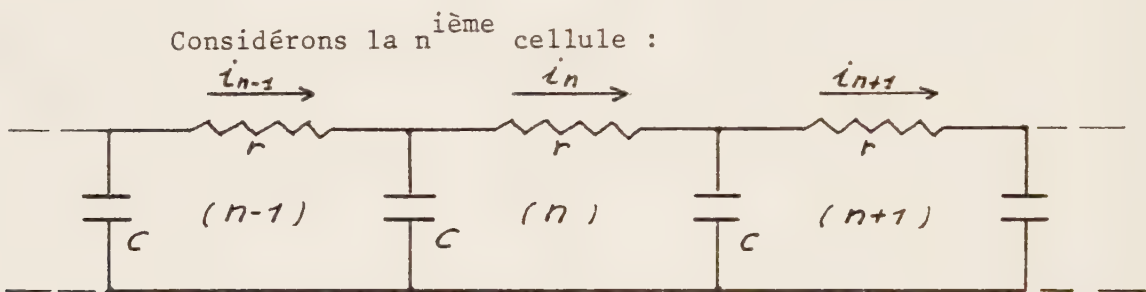
Nous voyons apparaître l'analogie avec un système de spin, le couplage avec le réseau est associé à la différence de potentiel par rapport à la masse aux bornes de C et R ; le couplage spin-spin à la différence de po-

.../...

tentiel aux bornes de r .

Afin de mieux mettre en évidence l'intérêt des simplifications apportées par l'approximation temps longs (qui consiste dans notre exemple à ramener l'étude du circuit de la figure 2 à celui de la figure 1) nous donnons la solution complète caractérisant le retour à l'équilibre interne du système (R infinie) initialement excité .

Pour alléger l'écriture, nous ferons $t_0 = 0$. Nous utiliserons une échelle de temps réduite ($t = t/rc$).



Nous obtenons l'équation :

$$(I A-6) \quad \frac{d}{dt} \dot{i}_n(t) = -2 \dot{i}_n(t) + \dot{i}_{n+1}(t) + \dot{i}_{n-1}(t)$$

Nous prendrons comme vecteur d'état, le courant $\vec{i}$ dont les N composantes sont les N courants dans chacune des N résistances de couplage r . Notons que si l'on ne boucle pas la chaîne nous avons N cellules et $N + 1$ capacités avec pour la première et la $N^{\text{ième}}$ cellules les équations :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \dot{i}_1(t) &= -2 \dot{i}_1(t) + \dot{i}_2(t) \\ \vdots & \\ \frac{d}{dt} \dot{i}_N(t) &= \dot{i}_{N-1}(t) - 2 \dot{i}_N(t) \end{aligned}$$

L'équation d'état est donc du type (IA-2) avec

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots & -1 & 2 \end{bmatrix}$$

Les valeurs propres de cette matrice sont calculées à l'annexe I-C
Nous obtenons :

$$(I\ A-7) \quad \lambda_m = 2 \left(1 + \cos\left(\frac{m\pi}{N+1}\right) \right)$$

En appelant y_m les vecteurs propres correspondants, nous obtenons :

$$(I\ A-8) \quad \frac{d}{dt} \vec{y}(t) = - \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_N \end{bmatrix} \vec{y}(t)$$

qui s'intègre immédiatement d'après (I A-5)

En particulier pour des $y_m(0)$ identiques la moyenne des $y_m(t)$ est :

$$\langle \vec{y}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N y_m(t) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N e^{-2\left(1 + \cos\left(\frac{m\pi}{N+1}\right)\right)t} y(0)$$

dont la limite pour $N \rightarrow \infty$ est :

$$(I\ A-9) \quad \langle \vec{y}(t) \rangle_{N \rightarrow \infty} = \frac{y(0)}{\pi} \int_0^\pi e^{-2t(1+\cos x)} dx$$

que l'on peut exprimer à l'aide de la fonction de Bessel de première espèce modifiée $I_0(2t)$:

$$\langle \vec{y}(t) \rangle_{N \rightarrow \infty} = y(0) e^{-2t} I_0(2t)$$

Soit pour $t \rightarrow \infty$ la forme asymptotique .

$$\langle \vec{y}(t) \rangle_{\substack{N \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \infty}} \simeq y(0) \frac{1}{\sqrt{4\pi t}}$$

.../...

c'est-à-dire un comportement en $t^{-1/2}$ aux temps longs . C'est une caractéristique des systèmes 1d (chapitre IV) .

Pour comprendre la nature physique de $\langle \vec{y}(t) \rangle$ il nous faut revenir à l'équation (IA-6) qui pour un nombre infini de cellules ressemble à une équation de diffusion . Nous pouvons résoudre (IA-6) par une méthode en tous points analogue à celle utilisée pour le système de spin . (C.f. chapitre IV). Pour cela on introduit les transformées de Fourier sur les sites (m) :

$$\begin{aligned} \dot{i}_m(t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \dot{i}_q(t) e^{-imq} \\ \dot{i}_q(t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \dot{i}_m(t) e^{imq} \end{aligned} \quad (\text{I A-10})$$

On obtient alors à partir de (IA-6) l'équation suivante pour $\dot{i}_q(t)$

$$(\text{I A-11}) \quad \frac{d}{dt} \dot{i}_q(t) = -2(1 - \cos q) \dot{i}_q(t)$$

En comparant cette équation avec (IA-7) et (IA-8) nous voyons que :

$$q = \left(\pi - m \frac{\pi}{N+1} \right) \quad \text{avec} \quad m \in [1, N]$$

soit :

$$\left\{ q_1 = \pi \frac{N}{N+1} ; q_2 = \pi \frac{N-1}{N+1} ; \dots ; q_N = \pi \frac{1}{N+1} \right\}$$

Nous obtenons :

$$(\text{I A-12}) \quad \dot{i}_m(t) = \frac{1}{N} \sum_q \left(\sum_m \dot{i}_m(0) e^{i(m-n)q} \right) e^{-2t(1-\cos q)}$$

si les conditions initiales sont telles que $\dot{i}_q(t)$ est indépendant de q nous retrouvons l'équation (IA-9)

$$\text{Ainsi pour} \quad \dot{i}_m(0) = \sum_n \dot{i}_n(0)$$

D'après (I A-12) nous obtenons :

$$(I A-13) \quad \dot{i}_n(t) = \frac{\dot{i}_0}{N} \sum_q e^{-2t(1-\cos q)}$$

Nous avons représenté figure 3 les variations de $\dot{i}_n(t)$ pour $N = 50$ ainsi que la forme asymptotique ($N \rightarrow \infty$; $t \rightarrow \infty$) donnée par (I A-9) :

$$(I A-14) \quad \dot{i}_n(t) \underset{\substack{N \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \infty}}{\sim} \frac{\dot{i}_0}{\sqrt{4\pi t}}$$

Un rapprochement est à faire ici avec les résultats obtenus au chapitre IV pour la diffusion de magnétisation dans des systèmes 1d (IV-18). Le coefficient de diffusion associé étant ici $\mathcal{D} = 1 \text{ s}^{-1}$ ($\mathcal{D} = 1/rc$).

Cette décroissance lente du courant en $t^{-1/2}$ se traduit par une divergence en $\log t$ de l'énergie dissipée dans r . Physiquement nous pouvons l'expliquer de la manière suivante :

Les conditions initiales (Figure 3) sont telles que

$$W_{\text{init}} = \frac{1}{2} \frac{N}{2} c V_0^2$$

à l'équilibre nous obtiendrons $V_n = \frac{V_0}{2}$ d'où

$$W_{\text{finale}} = \frac{1}{2} N c \left(\frac{V_0}{2}\right)^2$$

Ainsi l'énergie dissipée principalement dans r , est proportionnelle à N , donc diverge pour $N \rightarrow \infty$.

FIGURE 3

Variation de $i_n(t)$ en fonction de t/rc ($i_n(0) = 1$, $N = 50$)

———— : A partir de l'expression (I A-13)

— — — — : Forme asymptotique donnée par l'expression (I A-14)
 $N \rightarrow \infty$; $t \rightarrow \infty$

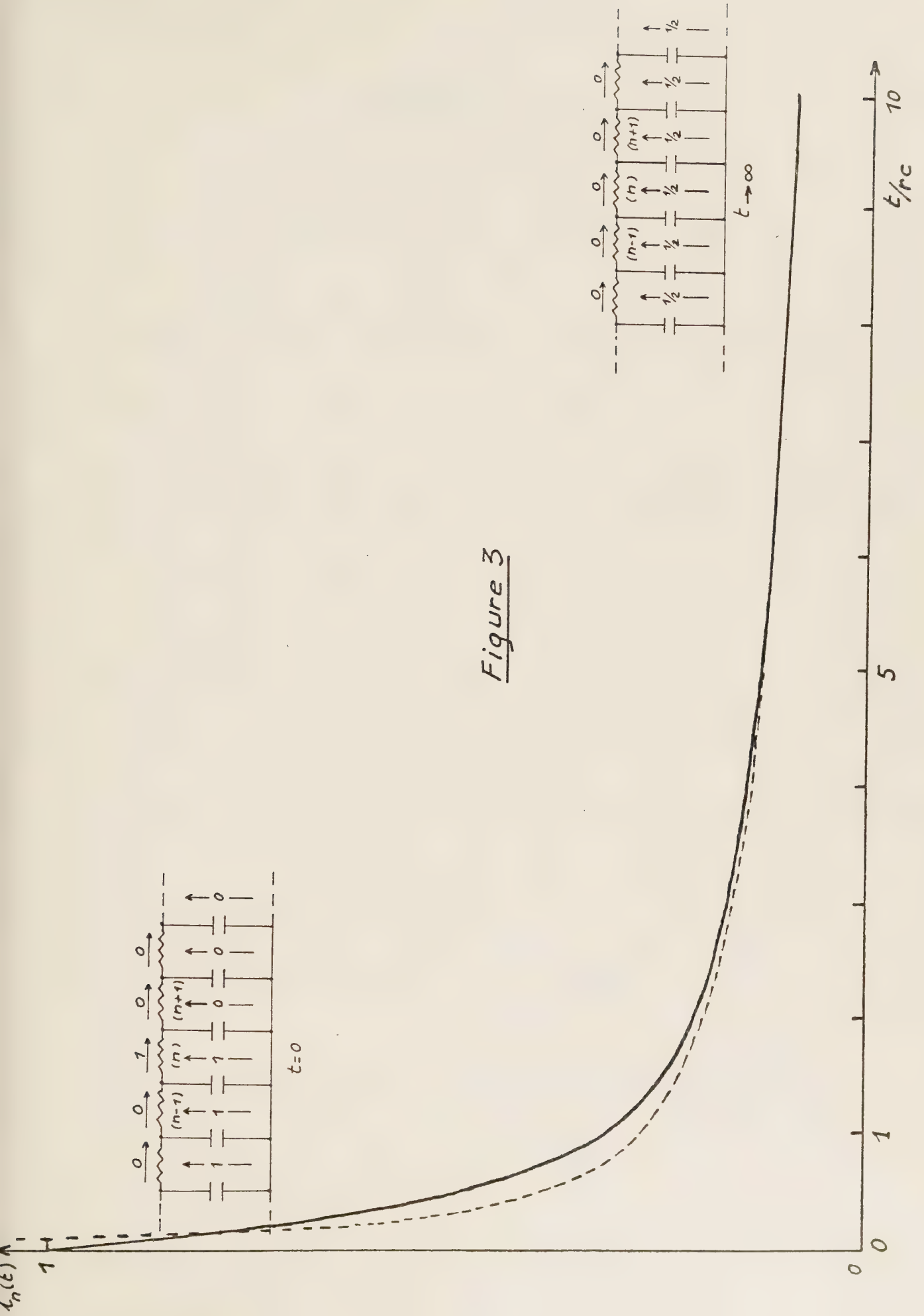


Figure 3

ANNEXE I - B

Considérons l'équation :

$$\frac{d}{dt} \vec{x}(t) = - \mathcal{L}(t) \vec{x}(t)$$

En intégrant les deux membres de cette équation entre t_0 et t nous avons :

$$(I\ B-1) \quad \vec{x}(t) = \vec{x}(t_0) - \int_{t_0}^t \mathcal{L}(\tau) \vec{x}(\tau) d\tau$$

La méthode consiste à faire des approximations successives en remplaçant dans l'intégrale $\vec{x}(\tau)$ par l'expression approximative obtenue antérieurement soit :

$$\vec{x}^{(1)}(t) = \vec{x}(t_0) - \int_{t_0}^t \mathcal{L}(\tau) \vec{x}(t_0) d\tau$$

$$\vec{x}^{(2)}(t) = \vec{x}(t_0) - \int_{t_0}^t \mathcal{L}(\tau) \vec{x}^{(1)}(\tau) d\tau \quad \text{etc} \dots$$

On a alors :

$$(I\ B-2) \quad \vec{x}(t) = \vec{x}(t_0) + \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_{t_0}^t \mathcal{L}(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} \mathcal{L}(\tau_2) \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} \mathcal{L}(\tau_n) d\tau_1 \dots d\tau_n \right) \vec{x}(t_0)$$

Si le système est stationnaire, $\mathcal{L}$ indépendant du temps, nous obtenons :

$$\vec{x}(t) = \vec{x}(t_0) + \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \mathcal{L}^n \frac{(t-t_0)^n}{n!} \right) \vec{x}(t_0)$$

On reconnaît le développement de l'exponentielle, on écrit donc :

$$\vec{x}(t) = e^{-\mathcal{L}(t-t_0)} \vec{x}(t_0)$$

.../...

Si $\mathcal{L}$ dépend du temps on utilise la même expression en introduisant une exponentielle ordonnée dont le développement est donné par (I B-2)

Soit :

$$\overrightarrow{x(t)} = e^{-\int_{t_0}^t \mathcal{L}(\tau) d\tau} \overrightarrow{x(t_0)}$$

ANNEXE I - C

Considérons la matrice d'ordre N :

$$\mathcal{L}_N = \begin{bmatrix} -x & 1 & 0 & & \\ 1 & -x & 1 & & \\ & 0 & 1 & -x & 1 \\ & & 1 & 1 & -x \\ & & & 1 & -x \end{bmatrix}$$

en développant par rapport aux lignes ou colonnes, on montre facilement que son déterminant Δ_N vérifie la relation de récurrence :

$$(I\ C-1) \quad \Delta_N = -x \Delta_{N-1} - \Delta_{N-2}$$

En posant $x = -2 \cos \theta$ (I C-2) nous obtenons :

$$(I\ C-3) \quad \Delta_N = \frac{\sin(N+1)\theta}{\sin \theta}$$

En effet (IC-3) est vraie pour $N = 1$ $\mathcal{L}_1 = -x$ soit $\Delta_1 = -x$
d'après (IC-3) $\Delta_1 = 2 \cos \theta = -x$.

Pour $N = N + 1$

$$(I\ C-1) \rightarrow \Delta_{N+1} = -x \Delta_N - \Delta_{N-1}$$

$$(I\ C-3) \rightarrow \Delta_{N+1} = \frac{-2 \cos \theta \sin(N+1)\theta - \sin N\theta}{\sin \theta}$$

$$\Delta_{N+1} = \frac{2 \cos \theta \sin(N+1)\theta - \sin N\theta}{\sin \theta}$$

$$\Delta_{N+1} = \frac{\sin(N+2)\theta + \sin N\theta - \sin N\theta}{\sin \theta}$$

Nous avons à résoudre :

C. & F. D

$$(I\ C-4) \quad \frac{d}{dt} \vec{i}(t) = \mathcal{L}_N \vec{i}(t)$$

.../...

avec $\mathcal{L}_N =$
$$\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & & & & 0 \\ & 0 & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{bmatrix}$$

On obtient ainsi les valeurs propres λ de $\mathcal{L}_N$ en faisant $x = 2 + \lambda$. D'après (I C-2) et (I C-3) on obtient :

$$(I C-5) \quad \lambda_m = -2 - 2 \cos \theta_m$$

avec
$$\theta_m = m \frac{\pi}{N+1} \quad m \in [1, N]$$

D'où les valeurs propres de $\mathcal{L}_N$:

$$\lambda_m = 2 \left(1 + \cos \frac{m\pi}{N+1} \right)$$

BIBLIOGRAPHIE

ZADEH L.A., DESOER C.A. , "Linear system theory" Mc. Graw Hill in systems science (1963)

DORF R.C. "Les variables d'état dans l'analyse et la synthèse des systèmes de commande" , traduit par NASLIN P., Bibliothèque de l'automaticien, DUNOD (1967)

SEVELY Y. "Systèmes et asservissements linéaires échantillonnés " DUNOD Université (1969)

EVANS W.A.B. ,Annals of Physics, 48 , 72 (1968)

WILCOX R.M., Journal of Mathematical Phys. 8, 962 (1967)

ANNEXE II

CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION PAR LA METHODE DES MOMENTS

D'après (IV-63) nous avons :

$$(II\ A-1) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$$\mathcal{H}_0 = J_0 \sum_n \left(\frac{1}{2} (\vec{S}_n)^2 - \frac{3}{4} \right) ; \quad \mathcal{H}_1 = \frac{\gamma J}{4} \sum_n \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$$

Les propriétés d'équilibre que nous supposons correctement décrites à partir de $\mathcal{H}_0$ seul, sont déterminées à partir de (IV-44) en remplaçant J par J_0 . Afin de calculer le coefficient de diffusion donné par (IV-34) nous devons expliciter les second $\langle \omega_q^{(2)} \rangle$ et quatrième $\langle \omega_q^{(4)} \rangle$ moments donnés par (IV-28).

Etant donné que $\mathcal{H}_1$ commute avec $\mathcal{H}_0$, il est assez simple de montrer que :

$$(II\ A-2) \quad \langle S_q^z \{ \mathcal{H}_1, S_{-q}^z \}^{(2n)} \rangle = (-1)^n \langle \{ \mathcal{H}_1, S_q^z \}^{(n)} \{ \mathcal{H}_1, S_{-q}^z \}^{(n)} \rangle$$

$$\text{ou} \quad \{ A, B \}^{(n)} = [A, \underbrace{[A, \dots [A, B] \dots]}_{n \text{ fois}}]$$

Nous utiliserons également l'expression suivante :

$$(II\ A-3) \quad [\vec{S}_m \cdot \vec{S}_n, S_m^\beta] = \begin{cases} i \varepsilon_{\alpha\gamma}^\beta S_m^\alpha S_n^\gamma & \text{pour } m \neq n \\ 0 & \text{pour } m = n \end{cases}$$

Dans l'expression ci-dessus la sommation doit être faite sur les indices α et γ . $(\alpha, \beta, \gamma) \in \{x, y, z, \}$

$\varepsilon_{\alpha\gamma}^\beta = +1$ si α, β, γ sont dans l'ordre $x, y, z, x, \dots$; -1 dans le cas contraire et 0 si deux indices au moins sont égaux.

.../...

1 - CALCUL DU SECOND MOMENTa) Calcul de $[\mathcal{H}_1, S_q^z]$

D'après (IV-14) nous obtenons :

$$[\mathcal{H}_1, S_q^z] = \sum_n e^{iqna} [\mathcal{H}_1, S_n^z]$$

A partir de l'expression de $\mathcal{H}_1$ donnée par (II A-2) et en utilisant (II A-3) nous pouvons écrire :

$$[\mathcal{H}_1, S_q^z] = i \frac{\gamma J}{4} \sum_n e^{inqa} \{ A_{(n)} - A_{(n+1)} \} \quad (\text{II A-4})$$

avec $A_{(n)} = \varepsilon_{\alpha\beta} S_{n-1}^\alpha S_n^\beta$

Soit pour le second moment donné par (IV-28) :

$$\langle \omega_q^{(2)} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma J}{4} \right)^2 \sum_{n,m} e^{i(n-m)qa} \langle (A_{(n)} - A_{(n+1)}) (A_{(m)} - A_{(m+1)}) \rangle$$

En utilisant pour le calcul des moyennes :

- Les propriétés d'invariance par translation

$$- \langle S_m^\beta \rangle = 0 ; \langle (\pi S_{n+m}^\alpha) S_m^\beta \rangle = \langle S_m^\beta \rangle \langle () \rangle$$

nous obtenons :

$$(\text{II A-5}) \quad \langle \omega_q^{(2)} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma J}{4} \right)^2 (1 - \cos qa)^2 N \langle A_{(n)} A_{(n)} \rangle$$

b) Calcul de $\langle A_{(n)} A_{(n)} \rangle$

D'après (II A-4) nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle A_{\alpha, m} A_{\beta, m} \rangle &= \varepsilon_{\alpha \beta}^2 \varepsilon_{\alpha' \beta'}^2 \langle S_{m-1}^{\alpha'} S_m^{\beta'} S_{m-1}^{\alpha} S_m^{\beta} \rangle \\
&= \varepsilon_{\alpha \beta}^2 \varepsilon_{\alpha' \beta'}^2 \langle S_{m-1}^{\alpha'} S_m^{\alpha'} \rangle \langle S_m^{\beta'} S_m^{\beta'} \rangle \\
&= \varepsilon_{\alpha \beta}^2 \varepsilon_{\alpha' \beta'}^2 \delta^{\alpha' \alpha} \delta^{\beta' \beta} (\Gamma_0)^2 \\
&= 2 (\Gamma_0)^2
\end{aligned}$$

Ainsi

$$\langle \omega_q^{(2)} \rangle = \frac{1}{t^2} \left(\frac{\gamma J}{4} \right)^2 2N (1 - \cos qa) 2(\Gamma_0)^2$$

dont la limite $q \rightarrow 0$ est :

$$(II A-6) \quad \langle \omega_q^{(2)} \rangle_{q \rightarrow 0} = 2N q^2 a^2 \left(\frac{\gamma J}{4t} \Gamma_0 \right)^2$$

2 - CALCUL DU QUATRIEME MOMENT

Nous le calculons rigoureusement en suivant une démonstration analogue à la précédente . Pour le double commutateur nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\left\{ \mathcal{H}_1, S_m^2 \right\}^{(2)} &= - \left(\frac{\gamma J}{4} \right)^2 \left(\varepsilon_{\alpha \beta}^2 \varepsilon_{\alpha' \beta'}^2 \left(S_{m-2}^{\alpha'} S_{m-1}^{\beta'} S_m^{\beta} + S_{m-1}^{\beta'} S_m^{\beta} S_m^{\alpha'} \right) \right. \\
&\quad + \varepsilon_{\alpha \beta}^2 \varepsilon_{\alpha' \beta'}^2 \left(S_{m-1}^{\alpha'} S_m^{\alpha} S_m^{\beta'} + S_{m+1}^{\alpha'} S_m^{\beta'} S_{m-1}^{\alpha} \right) \\
&\quad \left. - \left(\text{idem en remplaçant } n \Rightarrow n+1 \right) \right)
\end{aligned}$$

Nous écrivons donc :

$$\left\{ \mathcal{H}_1, S_m^2 \right\}^{(2)} = - \left(\frac{\gamma J}{4} \right)^2 \left(B_m - B_{m+1} \right)$$

soit pour le quatrième moment :

$$\begin{aligned} \langle \omega_q^{(4)} \rangle = \left(\frac{\gamma J}{4t} \right)^4 & \left\{ 2N(1 - \cos qa) \langle B_m B_m \rangle \right. \\ & + 2N \left(e^{-iqa} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-2iqa} \right) \langle B_m B_{m+1} \rangle \\ & \left. + 2N \left(e^{iqa} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{2iqa} \right) \langle B_m B_{m-1} \rangle \right\} \end{aligned}$$

Le calcul des moyennes montre que $\langle B_{(n)} B_{(n+1)} \rangle = \langle B_{(n)} B_{(n-1)} \rangle$
d'où :

$$\langle \omega_q^{(4)} \rangle = \left(\frac{\gamma J}{4t} \right)^4 2N \left\{ (1 - \cos qa) \langle B_m B_m \rangle + (2 \cos qa - 1 - \cos 2qa) \langle B_m B_{m+1} \rangle \right\}$$

Le calcul exact des moyennes conduit à :

$$\langle B_m B_m \rangle = 7 \Gamma_0^3 + 6 \Gamma_0^2 + \Gamma_0^2$$

$$\langle B_m B_{m+1} \rangle = -6 \Gamma_0^3$$

En portant ces quantités dans l'expression du quatrième moment nous obtenons pour $q \rightarrow 0$:

$$(II \text{ A-7}) \quad \langle \omega_q^{(4)} \rangle_{q \rightarrow 0} = N q^2 a^2 \left(\frac{\gamma J}{4t} \right)^4 (7 \Gamma_0^2 - 4 \Gamma_0^3)$$

2 - COEFFICIENT DE DIFFUSION

Nous avons pour ce système : $R_q(t=0) = \langle S_q^z S_{-q}^z(0) \rangle = N \Gamma(0)$
puisque'il n'y a pas de corrélation d'équilibre. De (IV-34) nous obtenons :

$$D = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{q^2} \frac{1}{N \Gamma_0} \frac{2N \Gamma_0^2 q^2 a^2}{\left(\frac{\gamma J}{4t} \right)} \left(\frac{\gamma J}{4t} \right)^2 \frac{1}{(7/2 - 2 \Gamma_0)^{1/2}}$$

Nous voyons que le comportement est bien diffusif (D indépendant de q). Remarquons que si l'on avait calculé le quatrième moment en re-normalisant le second nous aurions obtenu $\langle \omega_q^{(4)} \rangle \propto \Gamma(0)^3$ soit $D \propto \sqrt{\Gamma(0)}$ résultat que nous retrouvons à partir des équations cinétiques (IV-60). En effet nous pouvons également obtenir D à partir de ce système d'équations en faisant $\sum(t) = 0$ puisque le modèle utilisé ici est le même que celui donné par (IV-46) en faisant $\sigma_n^{(\alpha)} = 0$.

Nous avons donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} y(t) = - \int_0^t G(t-\tau) y(\tau) d\tau$$

avec

$$G(t) = \left(\frac{\gamma J}{4t} \right)^2 4\Gamma_0 y^2(t)$$

En utilisant la variable réduite : $\theta = \frac{\gamma J}{2t} \sqrt{\Gamma_0} t$
nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} y(\theta) = - \int_0^\theta y^2(\theta-\tau) y(\tau) d\tau$$

et pour le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{a^2}{2} \int_0^\infty G(t) dt = \frac{a^2}{2} \left(\frac{\gamma J}{2t} \right) \sqrt{\Gamma_0} \int_0^\infty y^2(\theta) d\theta$$

mais $\int_0^\infty y^2(\theta) d\theta \sim 1$; nous obtenons ainsi :

$$D \sim a^2 \frac{\gamma J}{4t} \sqrt{\Gamma_0}$$

Notons que pour

$$\beta J_0 \sim 0 \quad (\Gamma_0 = 1/2)$$

$$D_{\text{moment}} \sim 0,57 \frac{\gamma J}{4t} a^2$$

$$D_{\text{équation}} \sim 0,707 \frac{\gamma J}{4t} a^2$$

Les deux méthodes donnent des résultats comparables sauf pour les très basses températures qui ne nous intéressent pas ici.

